

Beiträge zur
physikalischen Charakterisierung
von Katalysator-Trägern

1961

von

JAN FOITZICK

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Jan Foitzick

aus

München



1. Berichterstatter: Professor Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Professor Dr. R. Klement

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1961

Beiträge zur physikalischen

Charakterisierung

von Katalysator-Trägern.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1960 bis Februar 1961 im Institut für Physikalische Chemie der Universität München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab, möchte ich an dieser Stelle für die stetige Förderung der Arbeit und die freundliche Überlassung des Laborplatzes herzlichsten Dank aussprechen.

Gleichzeitig danke ich der Fa. Degussa vielmals für die entgegenkommende finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Dem Andenken meines Vaters

Inhaltsverzeichnis.

<u>1. Einleitung.</u>	7
<u>2. Allgemeiner Teil.</u>	
2.1. Phasenumwandlungen	9
2.2. Aufbau der Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen an der Luft.	11
2.3. Elektrische Schaltung des Meßofens I.	14
2.4. Kompensation des Openpotentials beim Meßofen I.	15
2.5. Aufbau der Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum.	17
2.6. Erzeugung von Sauerstoff-Partialdrücken im Vakuumofen.	20
2.7. Elektrische Schaltung und Kompensation des Vakuumofens.	21
<u>3. Vorbereitung der Leitfähigkeits-Messungen.</u>	
3.1. Dotierung und Herstellung der Prüfkörper.	21
3.2. Kontaktierung der Tabletten.	24
3.3. Ermittlung des günstigsten Meßverfahrens.	25
<u>4. Meßergebnisse.</u>	
4.1. Einbauversuche zur Bestimmung der günstigsten Sinter- und Meßtemperatur. Auswirkungen der Phasenumwandlung auf die elektrische Leitfähigkeit.	26
4.2. Systematische Leitfähigkeitsmessungen im Meßofen I.	30
4.3. Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken.	47
4.4. Fehlerdiskussion.	49
<u>5. Theoretischer Teil.</u>	
5.1. Auswertung der Ergebnisse an Hand des Periodensystems der Elemente.	
5.1.1. Periodensystem und Leitfähigkeitsänderung	50
5.1.2. Ionisierungsspannung und Ionenradius.	52
5.1.3. Die Ionisierungsspannung im System Al_2O_3 /Dotierungssubstanz.	54
5.2. Leitungsmechanismus des halbleitenden γ -Aluminiumoxyds.	
5.2.1. Eigenleitung.	56
5.2.2. Störstellenleitung.	59
5.3. Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit.	62
<u>6. Ausblick auf die Katalyse.</u>	65
<u>7. Zusammenfassung.</u>	69
<u>Literaturverzeichnis.</u>	71

1. Einleitung.

=====

Im Jahre 1912 bewies Hedvall (Lit.1), daß es Reaktionen im festen Zustand gibt. Eine Zusammenfassung der ersten Ergebnisse geschah durch Hedvall, Jander und Tammann (Lit.2-4).

Untersuchungen von Tammann (Lit.5) über den Mechanismus der Metalloxydation gaben erste Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus der Festkörperreaktionen.

Im Jahre 1926 stellte Frenkel (Lit.6) eine Fehlordnungstheorie auf. Diese wurde von Wagner und Schottky (Lit.7 und 8) Anfang der dreißiger Jahre erweitert. Sie besagt, daß bei Realkristallen Gitterstörungen auftreten, erzeugt durch Zwischengitterplatzbesetzung oder Leerstellenbildung. Eine Wanderung der Zwischengitterplätze bzw. Leerstellen der diffundierenden Teilchen sollte den Transport der Reaktionspartner bewirken.

Durch weitere Arbeiten von Fricke und Hüttig (Lit.9 und 10) ist der Reaktionsmechanismus der Festkörperreaktionen heute in vielen Fällen bekannt.

Reaktionen, bei denen nur feste Komponenten beteiligt sind, erweisen sich meist als diffusionsbestimmt. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der die Komponente A in das Gitter der Komponente B sowie durch die bereits gebildete Reaktionsschicht diffundiert bzw. durch die Geschwindigkeit der Platzwechselreaktionen. Durch Änderung der Ordnung einer Gitterkomponente kann die Diffusionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen beeinflußt werden. Größere Diffusionsgeschwindigkeit erreicht man durch größere Fehlordnung des Kristallgitters.

Durch Leitfähigkeitsbestimmungen konnte Tammann (Lit.11 und 12) den Reaktionsablauf und die Temperatur des Reaktionsbeginns ermitteln. Weiterhin konnte er feststellen, daß erst eine

meßbare Platzwechselgeschwindigkeit eintritt, wenn die Reaktionstemperatur $2/3$ der Schmelztemperatur des betreffenden festen Körpers erreicht hat (Tammann-Temperatur).

Die Fehlordnung stöchiometrisch zusammengesetzter Ionenkristalle wurde vor allem von Frenkel untersucht, während Wagner die Fehlordnungstheorie auf Ionenkristalle mit nichtstöchiometrischer Zusammensetzung anwandte. Tritt die Komponente A des Kristallaufbaues im Überschuß auf, so kann sie nur entweder Zwischengitterplatzbesetzung im Ionengitter A bewirken oder aber Leerstellenbildung im Ionengitter B. In welchem Ionenteilgitter Fehlordnung auftritt, hängt von energetischen Bedingungen ab.

Bei anorganischen Oxyden kommt die Fehlordnung meist durch geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung zustande. Kationenüberschuß erzeugt quasi-freie Elektronen und Anionenüberschuß erzeugt Defektelektronen. Fehlordnung und elektrische Leitfähigkeit hängen hier also eng miteinander zusammen, und durch Leitfähigkeitsbestimmungen kann auf den Fehlordnungsgrad geschlossen werden.

Das Charakteristische an Halbleitern, zu denen Aluminiumoxyd gehört, ist das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit auf null am absoluten Nullpunkt und die Zunahme der Leitfähigkeit beim Erhitzen. Je nach Art der Leitfähigkeit bezeichnet man sie als n-Leiter bei Metallüberschuß, als p-Leiter bei Metalloidüberschuß und als Eigenhalbleiter bei stöchiometrischer Zusammensetzung.

Durch zahlreiche Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit bei Fehlordnungsänderungen erhielt man Aufschlüsse über die Art und Konzentration der fehlgeordneten Elektronenstörstellen ($\ominus$ und $\oplus$) und konnte den jeweiligen Fehlordnungstyp bestimmen (Wagner, Lit. 8 und 13; Hauffe, Lit. 14).

Hartmann (Lit. 15) konnte an gesinterten Al_2O_3 -Plättchen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt nachweisen. Er schloß deshalb darauf, daß Al_2O_3 eine n-leitende Verbindung sei.

Nach dem röntgenographischen Befund von Verwey (Lit. 16) an γ - und γ' -Aluminiumoxyd sind hier in mehr oder minder hohem Maße die Kationen in statistischer Verteilung auf Zwischen-

gitterplätzen zwischen den O_2 -Ionen so eingebaut, daß 70% der Al^{3+} -Ionen eine Koordinationszahl 6 und 30% eine Koordinationszahl 4 bezüglich Sauerstoff haben.

Hauffe (Lit.17) nahm auf Grund dieses Befundes an, daß hier offenbar der Sauerstoff unbeweglich ist und man neben einer hauptsächlich Elektronenleitung mit einer geringen Kationenbeweglichkeit zu rechnen habe.

Bei früheren Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds war nur der Sauerstoffdruck als variable Größe behandelt worden. Die Untersuchungen wurden dabei jeweils mit Aluminiumoxyd gleicher chemischer Zusammensetzung durchgeführt. Es erschien daher zweckmäßig, den Einfluß von Dotierungssubstanzen auf die Leitfähigkeit von Al_2O_3 zu untersuchen und dabei den Sauerstoffdruck unverändert zu lassen. Während vom Verfasser im Jahre 1960 hauptsächlich α - Al_2O_3 untersucht wurde (Lit.18), schließt die vorliegende Arbeit an diese an und behandelt die Leitfähigkeitsänderungen von dotiertem γ - Al_2O_3 . Sie soll zur Klärung des Leitungsmechanismus von Aluminiumoxyd beitragen und der Vorbereitung katalytischer Untersuchungen dienen. Weiterhin beschreibt die Arbeit den Aufbau der Meßapparatur und die Durchführung des Meßverfahrens, mit deren Hilfe es überhaupt erst möglich wurde, die Leitfähigkeit des hochreinen Aluminiumoxyds bei hohen Temperaturen zu bestimmen.

2. Allgemeiner Teil.

=====

2.1. Phasenumwandlungen.

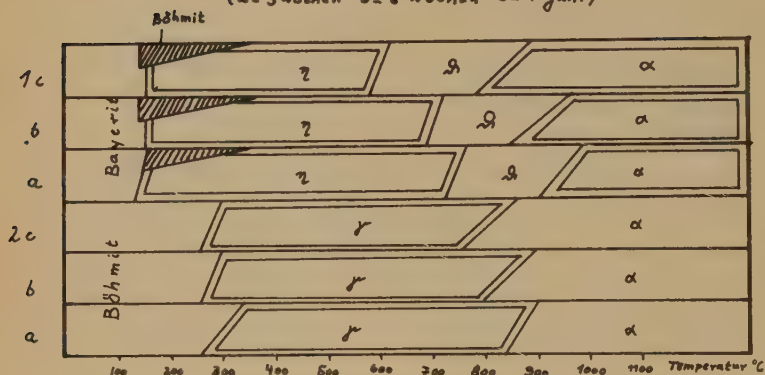
Nach Auffassung der meisten Autoren ist Bayerit, $Al(OH)_3$ metastabil und hexagonal und geht von selbst in Hydrargillit, $Al(OH)_3$ über. Auf Grund eines Vergleiches dieser beiden Formen des $Al(OH)_3$ mit denen des $AlCl_3$ kommt Megaw (Lit.19) jedoch zu der Vermutung, daß Bayerit trigonal kristallisiert.

Beim Entwässern des $Al(OH)_3$ entsteht kubisch-flächenzentriertes γ - Al_2O_3 . Nach Fricke und Hüttig (Lit.20) bildet γ - Al_2O_3 mit MgO Mischkristalle $MgO \times Al_2O_3$. Daher ist anzunehmen, daß γ - Al_2O_3 im Spinelltyp kristallisiert. Es handelt sich um ein

Phasenumwandlungstabelle.

Abb. 1

(a = 3 Wochen b = 8 Wochen c = 1 Jahr)



Spinellgitter, in dem ein bestimmter Bruchteil ($1/9$) der Plätze für die Metallatome unbesetzt ist. γ - Al_2O_3 ist nach Fricke und Hüttig monotrop metastabil gegenüber α - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 wandelt sich erst oberhalb 1100°C in kurzer Zeit in α - Al_2O_3 um, wobei die Umwandlungstemperatur stark mit dem Reinheitsgrad und der Darstellungsart variiert.

Wie Bertsch 1959 in Graz bei der Untersuchung von Oxyden auf der Heizbank feststellte (persönliche Mitteilung, siehe Abb. 1), geht der bei unseren Leitfähigkeitsmessungen verwendete Bayerit R.D.6176, der von der Firma Peter Spence, Widnes (Lancashire), England, stammte, bei 150°C in eine Phase über, die er η - Al_2O_3 nennt. Je nach Alter des Bayerits (zwischen 3 Wochen und einem Jahr) geht diese η -Phase zwischen 750 und 600°C in die θ -Phase über und wieder je nach obigem Alter zwischen 950 und 850°C in das α - Al_2O_3 .

Um daher festzustellen, ob bei Sinterung bei 820°C von Bayerit R.D.6176 die Gitterkonstante der kubischen γ -Phase auftritt oder eine andere, wurden Debye-Scherrer Aufnahmen angefertigt. Diese Gitteraufnahmen nach der Pulvermethode wurden mit Cu-Strahlen bei 25-30 KV ausgeführt, und nach der Bragg'schen Gleichung ergab sich eine Gitterkonstante von $a = 6,84 \text{ \AA}$ und kubisch-raumzentriertes Gitter.

Da γ - Al_2O_3 eine Gitterkonstante von 7,90 Å zeigt, könnte der oben errechnete Wert die Gitterkonstante des erwähnten β - Al_2O_3 sein.

Bei den Aufnahmen waren die Linien nicht sehr scharf infolge geringer kristalliner Struktur, so daß die genauen Werte etwas von dieser Konstanten abweichen können. In der Literatur konnte ein Wert der Gitterkonstanten für β - Al_2O_3 nicht aufgefunden werden.

2.2. Aufbau der Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen an der Luft.

Wie anfängliche Versuche gezeigt hatten (Lit.18), ist die Leitfähigkeitsmessung von Aluminiumoxyd bei erhöhten Temperaturen mit ziemlich großen apparativen Schwierigkeiten verbunden. Tabletten aus gepreßtem Al_2O_3 -Pulver, die zur Messung verwendet werden sollen, sind meist so hochohmig, daß alle Zuleitungen und Halterungen beste Isolationseigenschaften zeigen müssen. Jegliche Befestigung von Keramikteilen, die als Träger der Platinelektroden verwendet werden, ist innerhalb des Ofens völlig unmöglich, da selbst das höchstohmige handelsübliche Material noch wesentlich größere Leitfähigkeit besitzt, als die Prüfkörper. Würde man solches Material zur Armierung der Elektroden verwenden, so flösse ein undefinierbar großer Teil des Stromes nicht durch das Meßobjekt, sondern im Nebenschluß durch das Keramikmaterial.

Weiterhin hatte sich gezeigt, daß ein nicht zu vernachlässigender Teil des Meßstromes innerhalb des Ofens nicht über die hochohmige Tablette fließt, sondern um die Tablette herum seinen Weg über die Luft nimmt, wenn die Elektroden oder die sie tragenden Keramikrohre großen Durchmesser haben. Daher muß allgemein bei Messungen an höchstohmigen Prüfkörpern darauf geachtet werden, daß die Kapazität zwischen den beiden Elektroden so gering wie möglich gehalten wird.

Als Ursache für den Strom, der innerhalb des Ofens durch die Luft floß, wurde thermische Ionenemission angenommen, da ein Ausheizen der Elektroden über mehrere Stunden merkliche Abnahme brachte. Außerdem liegt der Emissionsstrom, der sich nach der Richardson-Gleichung für Platin bzw. Keramik errech-

nen läßt, in derselben Größenordnung wie der beobachtete Strom. Wechselstrommessung der in Frage kommenden hochohmigen Al_2O_3 -Tabletten wäre wegen der nicht vollständigen Raumerfüllung der Prüfkörper wünschenswert, ist aber effektiv unmöglich:

Falls nur eine Gesamtkapazität der Zelle von 1 pF angenommen wird, was in der Praxis bestimmt zu niedrig ist, hat die Zelle bei 50 Hertz einen kapazitiven Blindwiderstand von 3×10^9 Ohm und bei 3 KHz einen kapazitiven Blindwiderstand von 5×10^7 Ohm. Das bedeutet, daß der Wechselstrom, der durch die leere Zelle fließen würde, bei 3 KHz um Zehnerpotenzen größer wäre als der durch den Ohm'schen Widerstand der Tablette bedingte Strom.

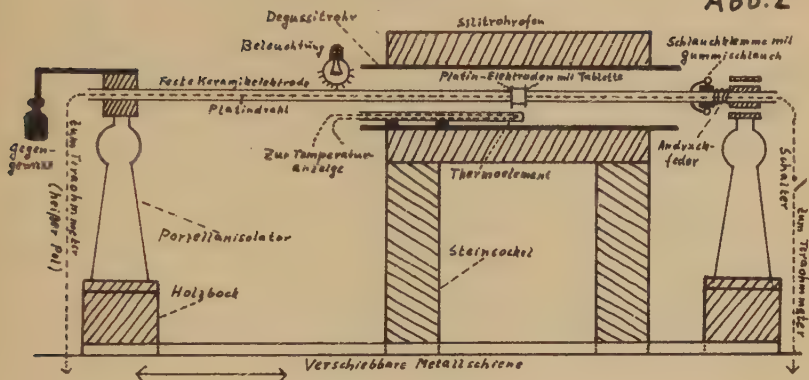
Wie die Versuche über elektrisch leitendes Zellenmaterial und vor allem über die Entladungen zwischen den beiden Elektroden gezeigt hatten, war es notwendig, eine Meßzelle zu konstruieren, bei der der Widerstand der Elektrodenhalterung unabhängig von der Ofentemperatur und sehr hochohmig im Vergleich zum Tablettenwiderstand sein mußte. Außerdem sollte der Abstand der Elektroden zur Ofenwand groß und die Kapazität zwischen den beiden Meßelektroden möglichst gering sein. Dies alles ist die Voraussetzung dafür, daß ein unvermeidbarer Parallelstrom zum Prüfkörper in der Meßapparatur so klein ist, daß er in die Fehlergrenze der Messungen fällt und zu vernachlässigen ist.

Freischwebende Elektroden konnten dadurch verwirklicht werden, daß eine Messung im Vakuum oder in inertem Gas in dieser Apparatur nicht beabsichtigt war. Schwebende Elektroden hatten den Vorteil geringstmöglicher Kapazität und konnten außerdem dünn gehalten werden, so daß der Abstand zum Ofenrohr groß blieb und damit auch die Kapazität zwischen Elektroden und Ofen gering. Daß auch diese Kapazität großen Einfluß auf die Messung hat, zeigten frühere Versuche.

Folgende Konstruktion wurde aufgebaut (siehe Abb.2, Seite 13): Auf einem verschiebbar gelagerten Schlitten von etwa zwei Meter Länge, der aus zwei Holzkästen bestand, die auf jeder Längsseite mit einer langen Metallwinkelschiene miteinander verbunden waren, war auf beiden Querseiten je ein großer For-

Verwendete Meßapparatur

Abb.2



zellanisolator aufgeschraubt. Zwischen den beiden Schienen, die miteinander nur durch die Holzkästen an den Enden verbunden waren, stand auf einem Podest unverschiebbar ein Silbrotzofen mit den Rohröffnungen auf die Isolatoren zu. Auf den Isolatoren waren Halterungen aus Holz angebracht. In diesen Halterungen steckten dünne Keramikrohre, die von beiden Seiten her so weit in den Ofen hineinragten, daß sie sich gerade berührten. An den Enden der Keramikrohre im Ofen waren runde Platinbleche als Kontakte angebracht, die mit den Platindrähten der Zuleitungen, die im Keramikrohr liefen, punktverschweißt waren. Die linke, längere Elektrode war fest mit ihrer Halterung verbunden, die rechte, kürzere war in ihrer Halterung verschiebbar. Eine Spiralfeder, die über das rechte Keramikrohr geschoben war, drückte mit einer Seite an die Halterung aus Holz und mit der anderen Seite an eine Schlauchklemme, die ein über das Rohr geschobenes Stück Gummischlauch an das Rohr drückte. Dadurch berührten sich beide Keramikrohre an den Platinkontakten federnd, und der Federdruck konnte durch Verschieben der Schlauchklemme beliebig eingestellt werden.

Oberhalb und unterhalb der Elektrodenbohrung der rechten Halterung waren zwei weitere Bohrungen angebracht, durch die man

die Lage der Platinkontakte im Ofen beobachten konnte.

Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Platin-Rhodium/Platin in der Mitte des Ofenrohres. Das Thermoelement war mit Keramikmaterial gerade so stark umkleidet, daß seine Wärmekapazität ebenso groß war, wie die der zu messenden Prüfkörper. Das hatte den Vorteil, daß bei laufend wechselnder Ofentemperatur, also bei Übergang von einer Meßtemperatur zur anderen, praktisch keine Zeit zur Temperatureinstellung notwendig war. Man mußte daher nicht auf einer Temperatur längere Zeit verweilen, um einen Meßpunkt zu erhalten, sondern das Thermoelement zeigte zu jedem Zeitpunkt gerade die Temperatur an, die auch die Meßtablette hatte. Um dies wirklich zu erreichen, war es notwendig, auch die Schweißstelle des Thermoelements im Rohr schweben und nur an kälteren Stellen das Einlege- und Schutzrohr aus Degussit berühren zu lassen.

Der Metallschlitten, auf dem die ganze Meßzelle befestigt war, wurde so bemessen, daß die Platinkontakte dann gerade aus dem Ofen herausragten, wenn man den Schlitten ganz nach rechts schob. Die Keramikrohre mit den Platinkontakten wurden also innerhalb des Ofens mitverschoben, ohne daß sie die Ofenwand berührten, wenn man den Schlitten nach links oder rechts schob. Hatte man den Schlitten nach rechts "ausgefahren", so ließ sich die rechte Elektrode gegen den Federdruck leicht etwas zurückschieben und eine Tablette einbringen. Durch "Einfahren" des Schlittens brachte man den Prüfkörper dann in die Mitte des Ofens, während man seine genaue Lage durch die erwähnten Bohrungen beobachtete.

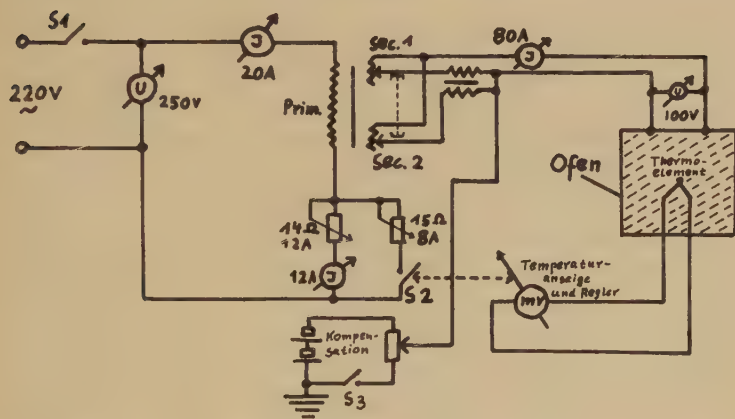
2.3. Elektrische Schaltung des Meßofens I.

Bei dem verwendeten Meßofen für Messungen an der Luft handelte es sich um einen Silitrohrföfen der Firma Heraeus/Hanau. Seine elektrische Schaltung zeigt Abbildung 3 auf Seite 15.

Der Ofen war bis 1500°C aufzuheizen und seine Betriebsspannung lag zwischen 0 und 60 Volt, die er aus einem Regeltransformator erhielt. Durch diesen Transformator war das heizende Silitrohr völlig vom Netz getrennt. Da der Stromverbrauch des Transformators bei 220 Volt je nach Temperatur des Ofens

Elektrische Schaltung des Meßofens I.

Abb.3



zwischen 0 und 18 Ampère lag, der zur Temperaturregelung verwendete Fallbügelregler S 2 aber nur mit 6 Ampère belastbar war, wurde nur ein einstellbarer Teilkreis des Primärstromes geregelt. Der Temperaturregler erwies sich als sehr genau, und daher wurde sein mV-Meter, das in Grad Celsius geeicht war, auch als Ablesesinstrument für die Tablettemperatur benutzt. Als Nullstelle des Thermoelements diente ein Dewar-Gefäß mit Eis und Wasser.

2.4. Kompensation des Ofenpotentials beim Meßofen I.

Als Meßinstrumente für die elektrische Leitfähigkeit wurden wahlweise zwei "Knick"-Teraohmmeter verwendet. Sie hatten Bereiche von $5 \times 10^6 - 1 \times 10^{12}$ Ohm bzw. $1,5 \times 10^6 - 1 \times 10^{15}$ Ohm und arbeiteten als Gleichstromverstärker. Jedes dieser Instrumente hatte eine unabgeschirmte Meßbuchse, die die Meßspannung von 80 Volt lieferte. Die andere, "heiße" Buchse war abgeschirmt und führte über den Verstärker zum Anzeigesinstrument. Dieser "heiße" Meßpol wurde abgeschirmt mit der starren Elektrode verbunden. Der andere Meßpol führte über einen sehr hochohmig trennenden Schalter (Kriechwiderstand des Schalters etwa 10^{15} Ohm) zur beweglichen Elektrode. Der Schalter diente dazu, die Stromversorgung der Meßzelle auszu-

schalten, während die ganze Zelle selbst mit dem Meßinstrument verbunden blieb. Im ausgeschalteten Zustand war es auch bei beschickter Zelle möglich, Kriechströme der Isolation zu messen und den auch bei dieser Konstruktion auftretenden geringen Ionisationsstrom zu kontrollieren.

Eine Ausschaltung des Ionisationsstromes, der die Meßergebnisse dadurch verfälschen konnte, daß er einen zu geringen Widerstand der Prüfkörper vortäuschte, schien anfangs kaum möglich. Es handelte sich hierbei um Ströme, die etwa in der Größenordnung von einigen piko-Ampère oder noch niedriger lagen, und die vom Wechselstromnetz über die Isolation des Regeltransformators und seine Sekundärseite zum Silitrohr flossen. Von dort aus nahmen sie ihren Weg über das in der Hitze halbleitende Degussit-Schutzrohr und die Luft zwischen diesem Rohr und der linken Keramikführung aus Pythagorasmasse und von dort aus über die Zuleitung zum "heißen" Pol des Meßinstruments. Dort bewirkten sie einen Ausschlag des Meßinstruments und flossen dann über die Isolation des Netztransformators vom Teraohmmeter zum Wechselstromnetz zurück. Weder die Erdung des Ofenheizkreises (die Abschirmung des Ofens war immer geerdet) noch der Meßelektroden brachte eine Verbesserung. Auch eine Schaltung des Teraohmmeters auf 127 Volt Netzspannung und Anschluß zwischen Phase und Erde konnte den störenden Blindstrom nicht verringern.

Die einzig brauchbare Lösung zur Verhinderung eines thermischen Ionisationsstromes bestand darin, daß man diesen Strom mit einer von Temperatur zu Temperatur unterschiedlichen Gleichspannung, die man an den Sekundärkreis des Ofens legte, kompensierte. Zu diesem Zweck griff man an einem Potentiometer von 1 KOhm, an dem eine Spannung von 6 Volt (aus Akkumulatoren) abfiel, eine Spannung ab und legte sie zwischen Erde und eine Seite des Silitrohres. Diese Spannung veränderte man nun solange, wobei man u.U. umpolen mußte, bis das Teraohmmeter gerade einen unendlich hohen Widerstand anzeigte. Die Meßspannung des Teraohmmeters mußte zu diesem Zweck natürlich mit dem oben erwähnten Schalter abgeschaltet sein. In der Praxis geschah die Kompensation folgendermaßen:

Einige Sekunden vor dem Ablesen eines Meßpunktes schaltete man die Meßspannung aus, kompensierte das Meßinstrument schnell auf "unendlich" ab und schaltete dann die Spannung zur Messung wieder ein. Im Verlauf weniger Sekunden spielte sich dann das Anzeigeinstrument auf den richtigen Widerstandswert ein. Da eine Kompensation des Blindstromes bei hohen Beheizungsstromstärken des Ofens, die primärseitig über 7 Ampère lagen, nicht mehr möglich war, mußten alle Messungen bei geringeren Heizleistungen als $7 \times 220 = 1540$ Watt ausgeführt werden. Wenn man diese Heizleistung nicht überschritt, mußte bei Meßtemperaturen, die oberhalb 800°C lagen und denen Widerstandswerte von $10^1 - 10^3$ Megohm entsprachen, kaum kompensiert werden. Je niedriger die Temperatur lag, desto genauer mußte kompensiert werden, und bei Widerstandswerten, die höher lagen als etwa $10^5 - 10^6$ Megohm, war auch diese Kompensation nicht mehr möglich. Diese Werte wurden bei etwa $550 - 500^{\circ}\text{C}$ erreicht.

Zu umgehen wäre die Notwendigkeit einer Kompensation voraussichtlich nur dann gewesen, wenn man das Teraohmmeter mit seiner Stromversorgung völlig vom Netz getrennt hätte. Man hätte dann mit großen Akkumulatoren arbeiten müssen, an die ein Wechselrichter anzuschließen gewesen wäre. Diesen ganzen Stromversorgungsteil hätte man bestens gegen die Erde abisolieren müssen, etwa durch den Aufbau auf Polyäthylen.

2.5. Aufbau der Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum.

Um weitere Beiträge zur Klärung des Leistungsmechanismus im halbleitenden Aluminiumoxyd zu erhalten, war es wünschenswert, auch Leitfähigkeitsmessungen an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchzuführen. Mit der vorher beschriebenen Apparatur war dies nicht möglich, denn eine Unterbringung der verschiebbaren, schwebenden Elektroden in einem vakuumdichten Mantel stieß auf große apparative Schwierigkeiten. Daher wurde für diese Messungen eine eigene Apparatur konstruiert, bei der das Prinzip der schwebenden Elektroden zum Teil aufgegeben werden mußte. Freundlicherweise erbot sich die Firma Degussa, einen solchen Vakuumofen nach

unseren Anregungen zu entwerfen und zu bauen. Diese Apparatur, die bis ins kleinste Detail zweckmäßig ausgearbeitet war, wurde uns zur Verfügung gestellt und leistete uns große Dienste.

Es handelte sich um einen Rohrofen, durch den ein langes, evakuierbares Quarzrohr gesteckt war. Innerhalb dieses Quarzrohres befand sich die Meßzelle, die ebenfalls aus Quarz bestand. Die Apparatur war im einzelnen folgendermaßen aufgebaut (siehe Abb.4, Seite 19):

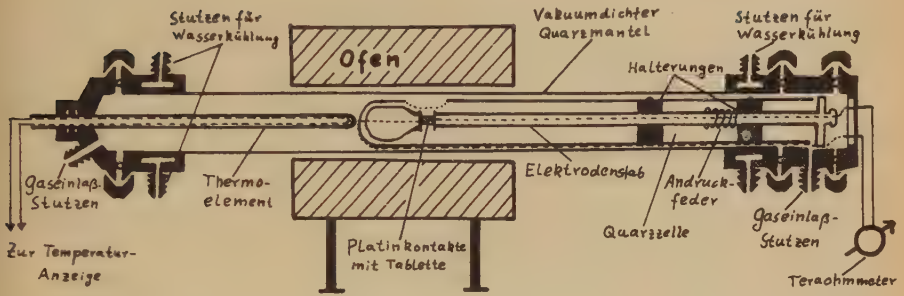
Der 90 cm lange Ofen hatte eine Heizwendel aus Kanthal mit maximaler Heizleistung von 2,2 KW. Wegen der verwendeten Quarzmaterialien durfte er aus Sicherheitsgründen nicht über 900°C aufgeheizt werden. Durch diesen Ofen hindurch war ein 1,7 Meter langes Quarzrohr gesteckt, auf das auf beiden Seiten von kaltem Wasser durchflossene Metallflansche mittels Apiezon aufge kittet waren. Auf den Flansch der einen Seite war ein konisches Verschlußstück aufgeschraubt, das einen Stutzen zum Einlassen von Gasen trug. Außerdem hatte das Verschlußstück eine mit Simmerringen abgedichtete Öffnung zum Einbringen des Schutzrohres für das Thermoelement.

Auf den Flansch der anderen Seite war ein Zwischenring aufgeschraubt, der ebenfalls einen Gaseinlaßstutzen trug und auf diesen Zwischenring war eine Verschlußplatte aufgeschraubt, die Schott'sche Durchführungen für den elektrischen Anschluß der Meßzelle hatte. Die Verschlußplatte war wie alle anderen Metallteile leicht abschraubbar und man konnte an dieser Stelle innerhalb kurzer Zeit die Meßzelle in den Ofen schieben oder sie zur Bestückung herausnehmen, auch während der Ofen heiß war.

Die Meßzelle selbst bestand aus einem ein Meter langen Quarzrohr, das an einem Ende mit einem Quarzkolben innerhalb des Rohres verschlossen war. Der Kolben trug eine Platinelektrode, und die Gegenelektrode war auf einem dünnen Quarzrohr angebracht, das am anderen Ende der Meßzelle befestigt war und innerhalb der Meßzelle bis zum Quarzkolben schwebte. Zwischen die beiden Elektroden konnte ein Prüfkörper durch eine ovale Aussparung des Meßzellenrohres oberhalb der Elektroden leicht eingebracht werden.

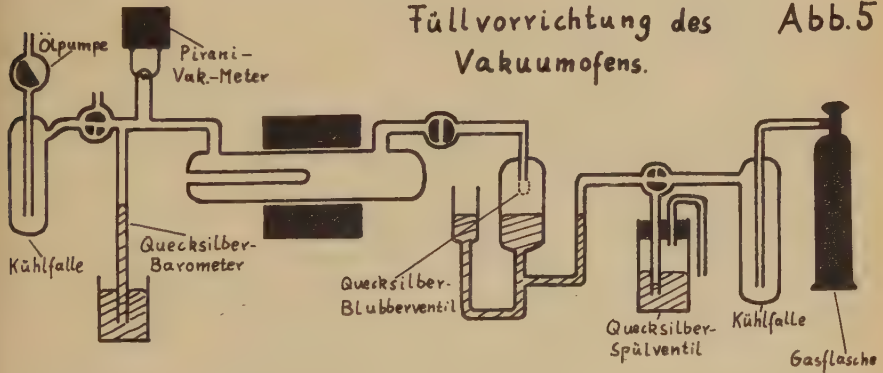
Aufbau des Vakuumofens.

Abb. 4



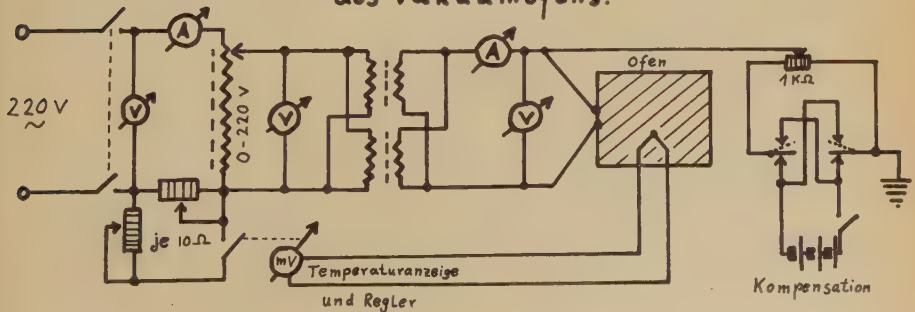
Füllvorrichtung des Vakuumofens.

Abb. 5



Elektrische Schaltung des Vakuumofens.

Abb. 6



Als Haltelager des durchbohrten Elektrodenstabes dienten zwei zur Justierung der Höhe verstellbare, durchbohrte Metallzylinder innerhalb der Meßzelle. Diese Zylinder waren so weit von den Platinelektroden entfernt, daß sie, wie auch das Quarzmaterial an dieser Stelle bei der Leitfähigkeitsmessung noch weit außerhalb des Ofens lagen und nicht heiß wurden. Dadurch konnte an den Halterungen kein störender Parallelstrom über das bei Zimmertemperatur nur schlecht leitende Quarzmaterial von einer Stromzuführung zur anderen fließen. Die eine Stromzuführung erfolgte innerhalb des durchbohrten Elektrodenstabes, die andere auf der Außenseite der Meßzelle.

Das bewegliche Elektrodenrohr konnte von der Seite seiner Lagerung aus gegen den Druck einer Spiralfeder von der Gegenelektrode zurückgezogen werden, um eine Meßtablette einzubringen. Außerdem hatte die bewegliche Elektrode eine Arretierung, so daß der Widerstand der Gasatmosphäre zur Kontrolle gemessen werden konnte, wenn sich kein Prüfkörper in der Apparatur befand.

2.6. Erzeugung von Sauerstoff-Partialdrucken im Vakuumofen.

Für die Messung von γ - Al_2O_3 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken war es notwendig, den Partialdruck nicht nur durch Evakuieren des Meßsystems zu erzeugen, sondern auch Puffergemische zu verwenden, in denen sich ein definierter Sauerstoffpartialdruck einstellt. Infolge der vielen Schraubverbindungen des Vakuumofens war es nicht möglich, ein besseres Vakuum als etwa 10^{-2} Torr zu erhalten. Dies entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von rund 2×10^{-3} Torr. Hätte man demnach ausschließlich Partialdrucke von 7×10^2 bis 2×10^{-3} Torr verwendet, so wäre es nur möglich gewesen, die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit innerhalb von etwa 5 Zehnerpotenzen zu bestimmen.

Um auch noch niedrigere Partialdrucke zu erhalten, mußten daher Puffergemische verwendet werden. Mit Gemischen von CO und CO_2 konnte man bei Temperaturen von 600 - 800°C Sauerstoffpartialdrucke von 10^{-14} bis 10^{-20} Torr erhalten. Folgende Anordnung zum Mischen der Gase wurde aufgebaut (siehe Abb.5, Seite 19):

Zur Evakuierung diente eine zweistufige Leybold-Ölpumpe, die durch eine Kühlfalle mit flüssigem Sauerstoff vom Ofen getrennt war. Ein Pirani-Vakuummeter wurde zur Vakuummessung verwendet sowie ein Quecksilber-Barometer zur Bestimmung der Partialdrucke von CO und CO₂. Die Gase wurden nacheinander in den Ofen eingelassen. Als Füllgase kamen außer diesen beiden auch Sauerstoff, Luft und gereinigter Stickstoff in Frage. Die Füllgeschwindigkeit wurde mit Nadelventilen an den Gasbomben eingestellt, und die Gase gelangten über ein Quecksilber-Blubberventil in den Ofen. Dies Ventil gestattet es, Gase aus Stahlflaschen direkt in ein Vakuum einströmen zu lassen, ohne daß durch möglicherweise undichte Schlauchverbindungen Luft in die Apparatur gelangen kann.

2.7. Elektrische Schaltung und Kompensation des Vakuumofens.

Die elektrische Schaltung dieses Ofens war ähnlich der des Meßofens I. Sie ist zu ersehen aus Abb.6, Seite 19. Ein Ringkern-Autotransformator lieferte eine regelbare Spannung zwischen 0 und 220 Volt. Diese Spannung wurde mittels zweier parallel geschalteter Transformatoren auf die Ofenspannung von 0 - 50 Volt und hohe Ampèrestärke umgesetzt.

Die Kompensation des Vakuumofens arbeitete nach dem gleichen Prinzip wie beim Meßofen I. Ihre Schaltung ist ebenfalls aus Abb.6, Seite 19 ersichtlich.

3. Vorbereitung der Leitfähigkeitsmessungen.

=====

3.1. Dotierung und Herstellung der Prüfkörper.

Als Ausgangsmaterial für die systematische Dotierung von Aluminiumoxyd wurde Bayerit R.D.6176 bzw. R.D.6506 verwendet. Dieses Al(OH)₃ lag als weißes Pulver vor und wurde uns, wie auch der verwendete Böhmit R.D.6177 freundlicherweise von der Firma Peter Spence, Widnes zur Verfügung gestellt.

Diese Oxydhydrate wurden durch Erhitzen in Simon-Müller-Tiegelöfen in γ -Al₂O₃ übergeführt.

Analyse der Ausgangssubstanzen (Angabe in Gewichts%):

	Bayerit R.D.6506	Bayerit R.D.6176	Böhmite R.D.6177
Fe	0,22	0,05	
Si	0,7	0,02	0,3
Pb	0,01		
Sn	0,002		
Cu	0,002		
Mg	0,002	0,01	0,25
Ca	0,01	0,03	1,0
Ag	0,005		
Ga	0,01		
Zn	0,002		
Ni	0,002		
Mn	0,002		
Na		0,01	
SO ₃		0,05	3,0

Für die Überführung in γ -Al₂O₃ wurden obige Ausgangssubstanzen in offenen Pythagorastiegeln in die Öfen gestellt und langsam innerhalb einer Stunde auf 820°C aufgeheizt. Dabei wurde das chemisch gebundene wie auch das adsorbierte Wasser ausgetrieben. Anschließend blieb das entstandene γ -Al₂O₃ eine Stunde auf dieser Temperatur und wurde, auf 150°C abgekühlt, in dichtschießende Polyäthylenflaschen abgefüllt. Damit wurde erreicht, daß das hygroskopische Oxyd möglichst wenig Wasser anzog.

Der Glühverlust von Bayerit nach einer Stunde bei 820°C betrug 31,8%. Das entstandene Oxyd wurde als Grundsubstanz bei den Dotierungen verwendet und angenommen, daß nach obiger Zeit und Temperatur die Zusammensetzung des Al₂O₃ vorliegt. Der verwendete Bayerit war also bereits wasserärmer, als der Formel des Al(OH)₃ entspricht (theoretischer Glühverlust 34,6 %), oder das entstandene γ -Al₂O₃ hielt bei der Abbautemperatur von 820°C noch etwas Wasser fest, eine Erscheinung, auf die in der Literatur häufig hingewiesen wird.

Anfänglich war angenommen worden, daß es besonders günstig sei, die Dotierungssubstanzen gelöst zum Aluminiumoxyd zu-

zugeben. Sie mußten dafür als in der Hitze zersetzliche Nitrate vorliegen. Von der Zersetzung der Nitratlösung, mit der das Aluminiumoxyd angeteigt war, versprach man sich besonders große Homogenität der Verteilung der Dotierungssubstanzen. Das Gegenteil war der Fall. Daher wurde vorgezogen, die Dotierungssubstanzen bereits in Form ihrer Oxyde dem Al_2O_3 beizumischen. Eine Ausnahme wurde nur mit Lithium, Calcium und Barium gemacht, die als Carbonate zur Dotierung verwendet wurden.

Als Grundlage für die Dotierungsberechnung wurde in jedem Fall bei 1 Atom% Dotierung ein Atom Dotierungsmetall auf 99 Atome Aluminium gerechnet, bei 4 Atom% Dotierung 4 Atome Dotierungsmetall und 96 Atome Aluminium usw. Das heißt in der Praxis, daß bei 1 Atom% Dotierung jedes hundertste, bei 4 Atom% Dotierung jedes fünfundzwanzigste Atom Aluminium durch ein Fremdatom ersetzt war.

Zur Vermischung des Aluminiumoxyds mit dem Dotierungsoxyd wurde letzteres vorgelegt und das Aluminiumoxyd in wachsenden Portionen unter ständigem Verreiben in der Reibschale langsam zugegeben. Durch Ausdehnung der Misch- und Verreibzeit auf eine Stunde wurde bestmögliche Verteilung der beiden Komponenten angestrebt.

Die so entstandenen Pulver wurden darauf in einer Tablettenpresse von Firma Paul Weber bei 80 Atmosphären Druck und zwei Minuten Preßdauer zu Tabletten von 10 mm Durchmesser und 3 bis 6 mm Höhe gepreßt. Die Konsistenz dieser Tabletten war nicht ganz befriedigend, konnte jedoch durch Veränderung von Preßdruck und Preßdauer nicht verbessert werden. Feuchtete man die dotierten Pulver vor dem Pressen mit einigen Tropfen Wasser an, so wirkte sich das häufig günstig auf die Konsistenz der Tabletten aus.

Nachdem die unterschiedlich dotierten Tabletten gepreßt waren, wurden sie unter Luftzutritt gesintert. Hierfür wurden sie in die bereits erwähnten Simon-Müller-Öfen gelegt, die mit Aluminiumoxydpulver gleicher Herstellung wie die Tablettengrundsubstanz ausgebettet waren. Dies sollte ein Diffundieren der Dotierungssubstanzen von Tablette zu Tablette und eine Verunreinigung der Öfen verhindern. Die günstigste Sintertemperatur,

über deren Ermittlung im Kapitel 4.1. noch berichtet wird, war 820°C , und die Sinterzeit betrug 15 Stunden.

3.2. Kontaktierung der Tabletten.

Es war mit einem sehr hohen elektrischen Widerstand der Al_2O_3 -Tabletten zu rechnen. Man mußte daher annehmen, daß auch der Übergangswiderstand zwischen den Meßelektroden und den Prüfkörpern sehr hoch sein würde und abhängig von Druck und Berührungsfläche. Daher wurde versucht, eine gut leitende Kontaktschicht direkt auf den Tabletten anzubringen. Der elektrische Widerstand dieser Kontaktflächen sollte sehr klein im Vergleich zum Tablettenwiderstand sein und die Kontaktflächen sollten die beiden gegenüberliegenden Stirnflächen des Prüflings völlig bedecken. Nur wenn das gelang, war mit einwandfrei reproduzierbaren geometrischen Verhältnissen zu rechnen, um die Leitfähigkeit der Sinterkörper zu messen. Schon bei anfänglichen Versuchen hatte es sich gezeigt, daß die Leitfähigkeit unkontaktierter Tabletten um mehr als den Faktor zwei schwankte, wenn man die Andruckbleche aus Platin berührte oder die Prüfkörper anders einspannte.

Frühere Versuche von uns hatten ergeben (Lit.18), daß eine Bedampfung der Kontaktflächen mit Silber, Gold und Platin auf den porösen Al_2O_3 -Tabletten keine zusammenhängende Metallschicht ergab. Daher wurden Versuche mit Platinierungspasten angestellt. Als geeignetste erwies sich eine 50%ige Platinierungsmasse (Polierplatin 175 von Fa. Degussa). Diese Platinierungsmasse wurde im Verhältnis 1 : 5 mit einem dazu gelieferten Verdünnungsöl verdünnt und mehrmals in möglichst dünner Schicht auf die Stirnflächen der Tabletten aufgetragen. Dadurch vermied man weitgehend das Eindringen des Polierplatins in die Tabletten. Die so vorbehandelten Prüfkörper wurden unter Luftzutritt, um die Verbrennung des organischen Bindemittels der Paste zu garantieren, langsam auf 600 bis 800°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur wenigstens einige Minuten belassen. Hierbei erhielt man eine sehr niederohmige, gut haftende Kontaktfläche, die einwandfreie geometrische Verhältnisse der Sinterkörper für die Leitfähigkeitsmessung garantierte.

3.3. Ermittlung des günstigsten Meßverfahrens.

Die systematischen Messungen wurden mit dem Meßofen I an Al_2O_3 -Prüfkörpern durchgeführt, die mit Platinierungsmasse kontaktiert waren. Das γ - Al_2O_3 stammte aus Bayerit, und die Tabletten wurden vor der Messung 15 Stunden bei 820°C gesintert. Um die Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu prüfen, wurde eine große Zahl undotierter Sinterkörper, ausgehend von Zimmertemperatur innerhalb von zwei Stunden auf 820°C erhitzt und die Leitfähigkeit in Abständen von 20°C bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß von Tablette zu Tablette unsystematische Abweichungen in der Leitfähigkeit auftraten, die in der Größenordnung bis zu 300% lagen. Diese Abweichungen wurden durch unterschiedliche Feuchtigkeit der einzelnen Sinterkörper verursacht. Hatte man die hygroskopischen Tabletten bei 820°C ausgeheizt und dann wieder auf Zimmertemperatur gebracht, so zogen sie sofort wieder begierig Wasser an und gaben beim Messen "von unten nach oben" von neuem uneinheitliche Werte.

Daraus ergab sich die Notwendigkeit, alle Prüfkörper zuerst einige Zeit auf eine Temperatur oberhalb der höchsten Meßtemperatur zu bringen und beim anschließenden langsamen Abkühlen die Meßpunkte aufzunehmen. Um gleichmäßig langsame Abkühlung zu erreichen, wurde die Heizleistung des Meßofens laufend verringert und war unterhalb 600°C überhaupt nicht mehr notwendig.

Während der gesamten Aufheiz- und Meßzeit blies ein leichter Strom von getrocknetem Stickstoff (ca. 5 ml pro Sekunde) durch das beiderseits offene Ofenrohr. Er führte Feuchtigkeit ab, die beim Erhitzen der Tabletten aus diesen austrat und schuf dadurch gleichmäßigere Verhältnisse.

Die Reproduzierbarkeit der $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -Werte bei Messungen mit fallender Temperatur war gut, und die Abweichungen der Werte, gemittelt über 10 Prüfkörper, lagen unterhalb 10%.

Die Überprüfung der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes sollte zeigen, daß die ermittelten Widerstandswerte richtig waren. Der Ohm'sche Widerstand einzelner Tabletten wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dann diese Tabletten hintereinander geschaltet, also Kontaktfläche an Kontaktfläche. Das Experiment bewies, daß das Ohm'sche Gesetz Gültig-

keit hatte und sich die Widerstandswerte addierten. Damit war auch bewiesen, daß innerhalb der Fehlergrenze kein störender Parallelstrom zur Tablette auftrat, sei es innerhalb des Ofens durch leitende Luft, sei es durch zu geringe Isolationswiderstände der elektrischen Zuleitungen.

4. Meßergebnisse.

=====

4.1. Einbauversuche zur Bestimmung der günstigsten Sinter- und Meßtemperatur. Auswirkungen der Phasenumwandlung auf die elektrische Leitfähigkeit.

Von vornherein war der Sintertemperatur von γ - Al_2O_3 bei 800 bis 850°C eine obere Grenze gesetzt, denn bei noch höheren Temperaturen bestand die Gefahr, daß nicht mehr die γ -Phase vorgelegen hätte, sondern möglicherweise schon α - Al_2O_3 .

(Mit γ - Al_2O_3 werden hier wie auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit alle auch röntgenographisch noch weiter unterscheidbaren Oxyde bezeichnet, die zwischen den definierten Oxydhydraten einerseits und α - Al_2O_3 andererseits liegen).

Unterhalb von 400°C konnten Feuchtigkeitseinflüsse die Leitfähigkeitsmessungen verfälschen, und außerdem war bei niedrigeren Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds so gering, daß Fehler durch Kriechströme der Isolation auftreten konnten.

Zur Bestimmung der notwendigen Sinterzeit wurde folgender Versuch ausgeführt: Drei Tabletten aus undotiertem Al_2O_3 und je zwei Tabletten aus Aluminiumoxyd, das mit 1, 2, 3 und 4 Atom% TiO_2 dotiert war, wurden 15 Minuten bei 820°C gesintert. Diese Zeit war gegeben durch die Ausheizzeit der Kontaktierungspaste aus Platin mit ihren organischen Bestandteilen. Eine zusätzliche Sinterung der unkontaktierten Tabletten wurde bei diesem Versuch nicht angewandt.

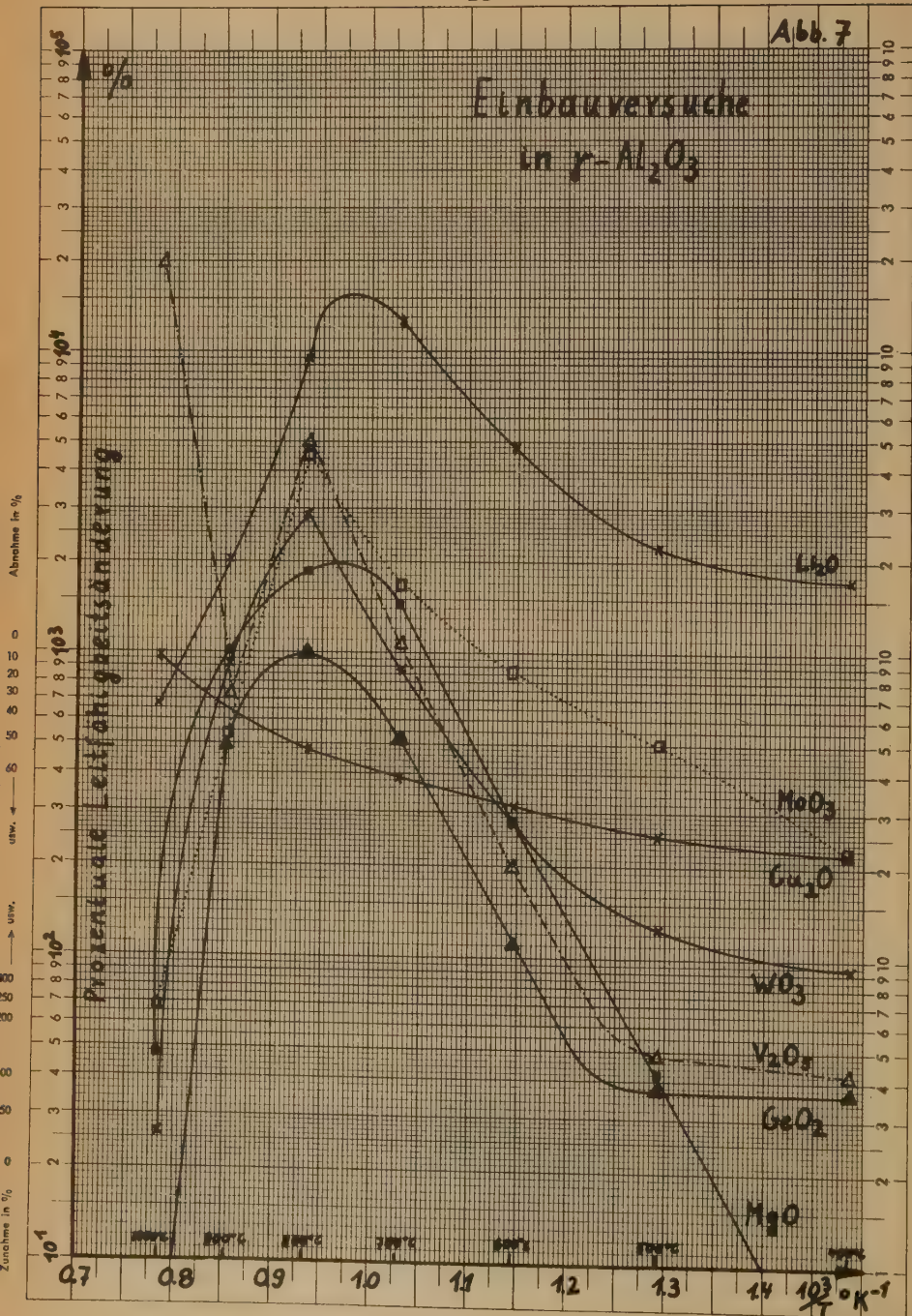
Die Tabletten wurden anschließend in den Meßofen I gebracht und der Widerstand zwischen 850 und 550°C in Abständen von je 50°C bestimmt. Aus den geometrischen Daten der Tabletten und den Widerstandswerten wurde die spezifische Leitfähigkeit

errechnet. Ein Diagramm konnte gezeichnet werden, bei dem auf der logarithmisch geteilten Ordinate die spez. Leitfähigkeit aufgetragen war und auf der linear geteilten Abszisse der Prozentsatz der Dotierung. Als Parameter diente die Temperatur. Es zeigte sich, daß kein Unterschied in der Leitfähigkeit auftrat, wenn die Tabletten dotiert waren. Dies Ergebnis war bei der kurzen Sinterzeit nicht weiter verwunderlich.

Eine ebensolche Tablettenserie wurde vor der Kontaktierung 15 Stunden bei 820°C gesintert und nach dem Ausheizen der Platinierungsmasse die Leitfähigkeit bestimmt. Wieder wurde ein Diagramm nach obigem Schema gezeichnet. Hier zeigte sich nun ein deutlicher Dotierungseinfluß, und zwar ergab sich umso höhere Leitfähigkeit, je größer die Dotierung war. Hatte man als Preßdruck nicht 80 atü sondern 30 atü angewandt, so ergab sich der gleiche Verlauf der Kurven (Abb.18, Seite 42), jedoch die Leitfähigkeit aller Proben blieb um den Faktor 1,5 niedriger als bei 80 atü. Dies lag daran, daß die Raumerfüllung der Tabletten bei 30 atü Preßdruck etwas geringer war als bei 80 atü.

Somit wußte man also, daß eine Sinterzeit von 15 Stunden bei 820°C genügt, um Dotierungssubstanzen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einzubauen. Längere Sinterzeiten wurden auch bei den systematischen Messungen aus arbeitstechnischen Gründen nicht verwendet, zumal ein Versuch ergab, daß eine Sinterdauer von 100 Stunden keinen wesentlichen Anstieg der Leitfähigkeit mehr brachte.

Jetzt war interessant zu wissen, ob der Einbau in das Wirtsgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auch schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Für diese Einbauversuche wurden die Oxyde von Li^{1+} , Cu^{1+} , Mg^{2+} , Ge^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} und W^{6+} verwendet (Li^{1+} wurde in Form von Li_2CO_3 dotiert). Eine Serie von 3 undotierten und 7 x 2 dotierten Tabletten, von denen jeweils 2 mit einem Atom% der obigen Oxyde dotiert waren, wurde 15 Stunden bei 400°C gesintert. Nach der Kontaktierung wurde bei derselben Temperatur die Platinierungsmasse ausgeheizt und dann die Leitfähigkeit der Tabletten bei 400°C bestimmt. Darauf wurde die ganze Serie 15 Stunden bei 500°C gesintert, fehlerhafte Kontaktflächen ausgebessert und die Leitfähigkeit aller



Tabletten bei 500°C gemessen. Sinterung und Messung wurden bei immer höheren Temperaturen bis zu 1000°C in Abständen von hundert Grad durchgeführt.

Diagramme, in denen die Leitfähigkeit gegen die Dotierungssubstanz aufgetragen war, waren unübersichtlich. Zur Auswertung der Leitfähigkeit wurde es daher hier vorgezogen, die prozentuale Leitfähigkeitsänderung der dotierten Tabletten gegen die reziproke Temperatur aufzutragen mit der Dotierungssubstanz als Parameter (Abb.7, Seite 28). Als Bezugssystem wurde die Leitfähigkeit der undotierten Tabletten bei der jeweiligen Temperatur genommen.

Das interessante Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß ein Einbau der Dotierungssubstanzen schon bei 400°C erfolgte. Bei steigenden Sintertemperaturen nahm der Dotierungseinfluß zu, was man mit besserem Einbau deuten kann. Das Maximum erreichte er bei 800°C. Noch höhere Temperaturen ergaben wieder eine starke Abnahme der Leitfähigkeitsänderung. Man mußte daher annehmen, daß oberhalb von 800°C die Dotierungssubstanzen wieder aus dem Gitter des Aluminiumoxyds ausgebaut wurden, bei Temperaturen also, bei denen γ -Al₂O₃ langsam in α -Al₂O₃ überzugehen beginnt. Es bleibt dahingestellt, ob der besonders deutliche Einbau bei 800°C durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit infolge großer thermischer Fehlordnung bewirkt wurde. Es könnte ebenso gut möglich sein, daß der Platzwechsel durch die beginnende Umwandlung des Al₂O₃-Gitters begünstigt wurde. Den Temperaturbereich von 800 - 1100°C kann man immerhin als Hedvall-Temperatur (Lit.21) der Phasenumwandlung γ -Al₂O₃ in α -Al₂O₃ auffassen, bei der das Gitter stark aufgelockert ist.

Die Einbauversuche hatten gezeigt, daß man möglichst hohe Sintertemperaturen wählen sollte und nur darauf zu achten hatte, in der γ -Phase zu bleiben. Eine Temperatur von 800°C war noch nicht kritisch, denn erst um 900°C nahm der Dotierungseinfluß merklich ab. Aus apparativen Gründen ließ sich eine Sintertemperatur von 820°C besonders konstant halten und daher wurde diese Temperatur bei den systematischen Dotierungen stets angewandt.

Dennoch bestanden am Anfang Bedenken gegen die Verwendung von 820°C als Sintertemperatur. Wie Abb.7 zeigt, hatte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dotiert mit Lithium das Maximum der Leitfähigkeitsänderung schon bei etwa 700°C . Sollte bereits bei 800°C langsam eine Phasenumwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stattfinden und war es nicht nur eine Frage der Kinetik, wie lange die γ -Phase vorlag?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus Bayerit als Pulver 45 Stunden bei 820°C gesintert. Dieses Aluminiumoxyd wurde dann mit Li_2CO_3 bzw. WO_3 dotiert und einer normalen 15stündigen Einbau-Sinterung bei 820°C unterzogen. Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben keinen Unterschied zwischen diesen Proben und solchen, bei denen das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor der Dotierung nicht gesintert worden war.

Bei der 45stündigen Sinterung hätte sich eine wesentliche Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch die empfindliche Leitfähigkeitsmessung bemerkbar machen müssen, die doch gerade den Ausbau von Dotierungssubstanzen bei 900°C so deutlich anzeigte. Da dies nicht der Fall war, schien das verwendete $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der Temperatur von 820°C stabil zu sein, und einer Verwendung dieser Temperatur zum Sintern stand nichts mehr im Wege.

Ähnliche Versuche, bei denen durch Leitfähigkeitsmessungen die Umwandlungstemperaturen von Phasen bestimmt werden konnten, beschreibt auch Beer (Lit.22). Er zersetzte Oxydhydrate des Aluminiums in der Hitze und konnte beim Übergang von einer Phase in die andere deutliche Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit feststellen.

4.2. Systematische Leitfähigkeitsmessungen im Meßofen I.

Als Ausgangsmaterial für die systematischen Leitfähigkeitsmessungen wurde Bayerit R.D.6176 bzw. R.D.6506 verwendet.

Zum Vergleich dieser Oxydhydrate wurde aus beiden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt und beide Proben mit verschiedenen Prozentsätzen MgO bzw. TiO_2 dotiert. Die Leitfähigkeit der daraus gepreßten Sinterkörper wies keinen Unterschied bei gleichem Dotierungszusatz auf. Da keine der beiden Bayerit-Sorten in großen Mengen vorhanden war und sie auch gleiche Eigenschaften gezeigt hatten, wurden sie beliebig zu den Versuchen verwendet.

Als Dotierungssubstanzen von γ - Al_2O_3 wurden folgende Oxyde verwendet:

Einwertig:	Li_2O	Cu_2O				
Zweiwertig:	BeO	MgO	CaO	BaO	ZnO	NiO
Dreiwertig:	B_2O_3	In_2O_3				
Vierwertig:	SiO_2	GeO_2	SnO_2	$\text{PbO}_2(\text{PbO})$	TiO_2	ZrO_2
Fünfwertig:	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5			
Sechswertig:	MoO_3	WO_3				

(Von diesen wurden als Carbonate dotiert: Li, Ca und Ba).

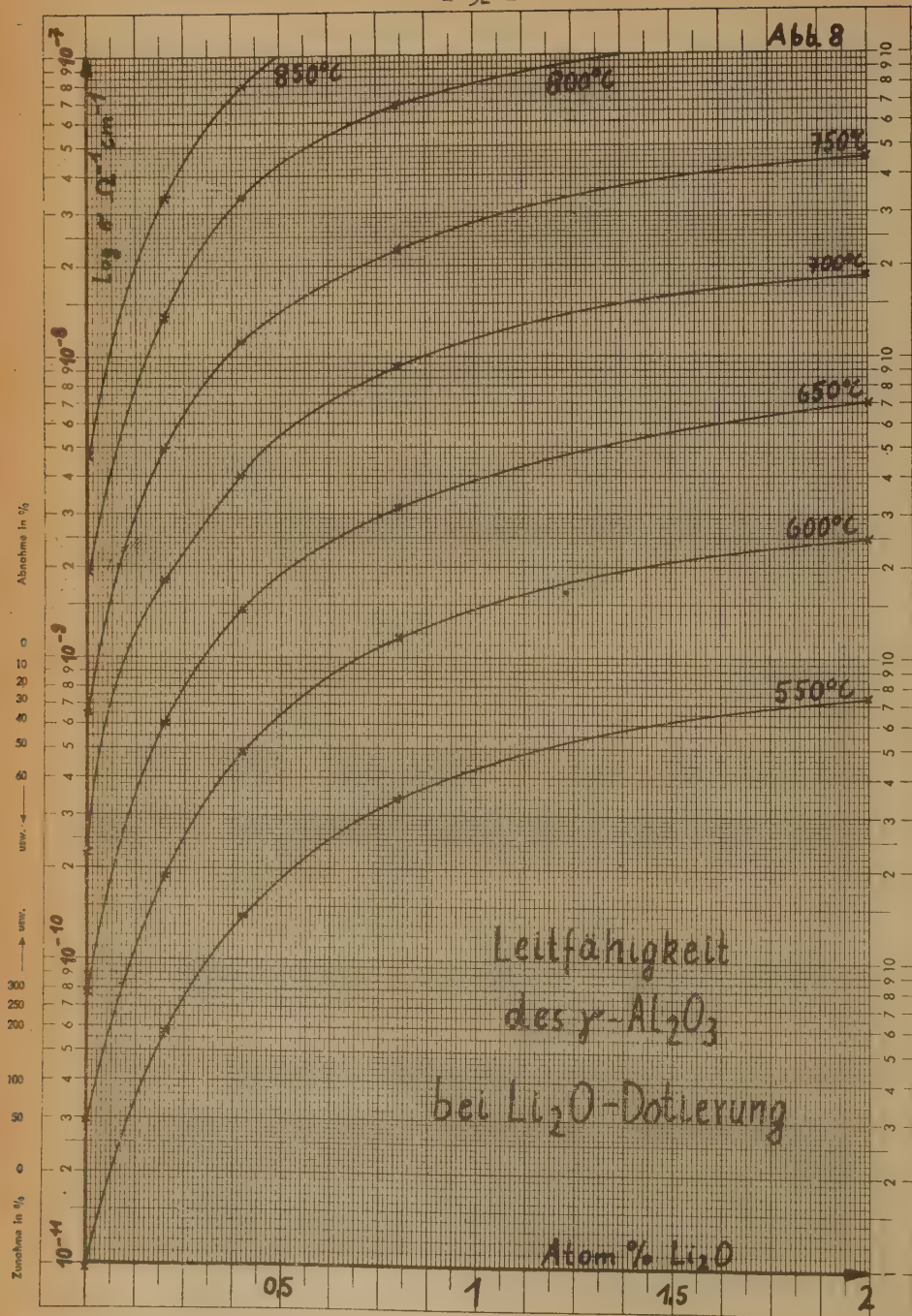
Dotiert wurde jedesmal mit 0,1 0,2 0,4 1,0 2,0 3,0 und 4,0 Atom% und aus den Gemischen jeweils zwei Tabletten hergestellt. Zur Kontrolle wurden außerdem bei jeder Reihe 3 undotierte Prüfkörper aus dem Aluminiumoxyd der gleichen Charge gepreßt. Die ganze Reihe einer Dotierungssubstanz wurde dann gleichzeitig gesintert und anschließend kontaktiert.

Die Leitfähigkeit der einzelnen Tabletten wurde zwischen 850 und 550°C in Intervallen von 50°C aufgenommen. Hierfür wurden die Sinterkörper im Meßofen I kurz auf 870°C gebracht und die Leitfähigkeit beim langsamen Abkühlen des Ofens bestimmt. Die Kontrollmessungen der undotierten Tabletten dienten dazu, Bezugspunkte für jede Meßreihe zu schaffen. Die maximale Abweichung der Leitfähigkeit der undotierten Tabletten sowie die Abweichung der Leitfähigkeit der Tabletten mit gleicher Dotierungsmenge innerhalb einer Meßreihe betrug 15%.

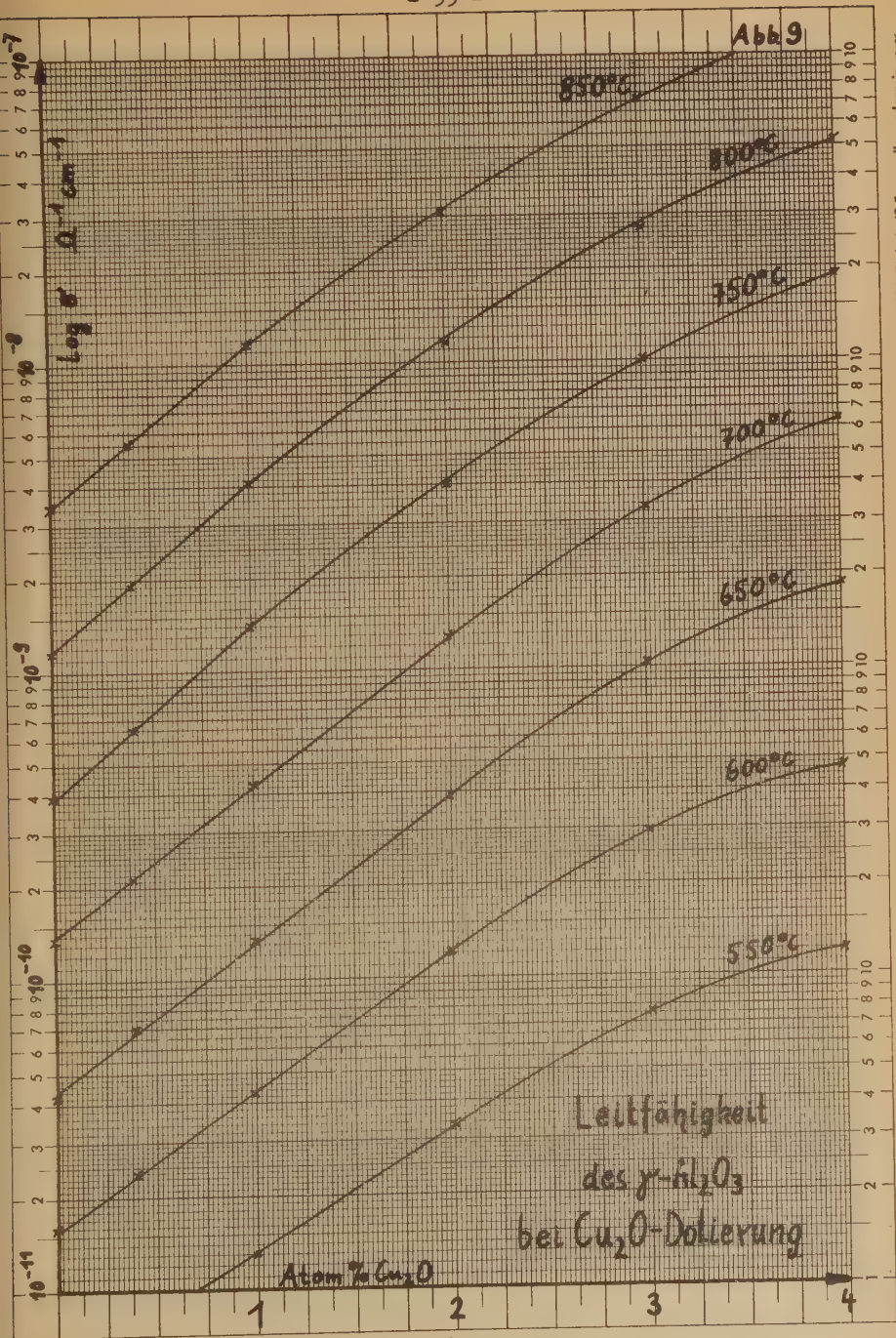
Die Leitfähigkeit wurde auf halblogarithmisches Papier aufgetragen. Auf der Ordinate wurde der $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -Wert der Prüfkörper aufgetragen, auf der Abszisse der Dotierungszusatz in Atom%. Der Parameter war die Meßtemperatur. Beispiele sind auf den Seiten 32 bis 46 angegeben.

Eine andere Methode, Leitfähigkeitskurven zu zeichnen, zeigen ebenfalls einige dieser Abbildungen. Hier wurde wieder auf der logarithmisch geteilten Ordinate die Leitfähigkeit, jedoch auf der Abszisse die reziproke Temperatur aufgetragen. Diese Darstellung gibt kein so anschauliches Bild über die Leitfähigkeitsänderungen, aber sie gestattet, Aussagen über die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit zu machen.

Abb 8

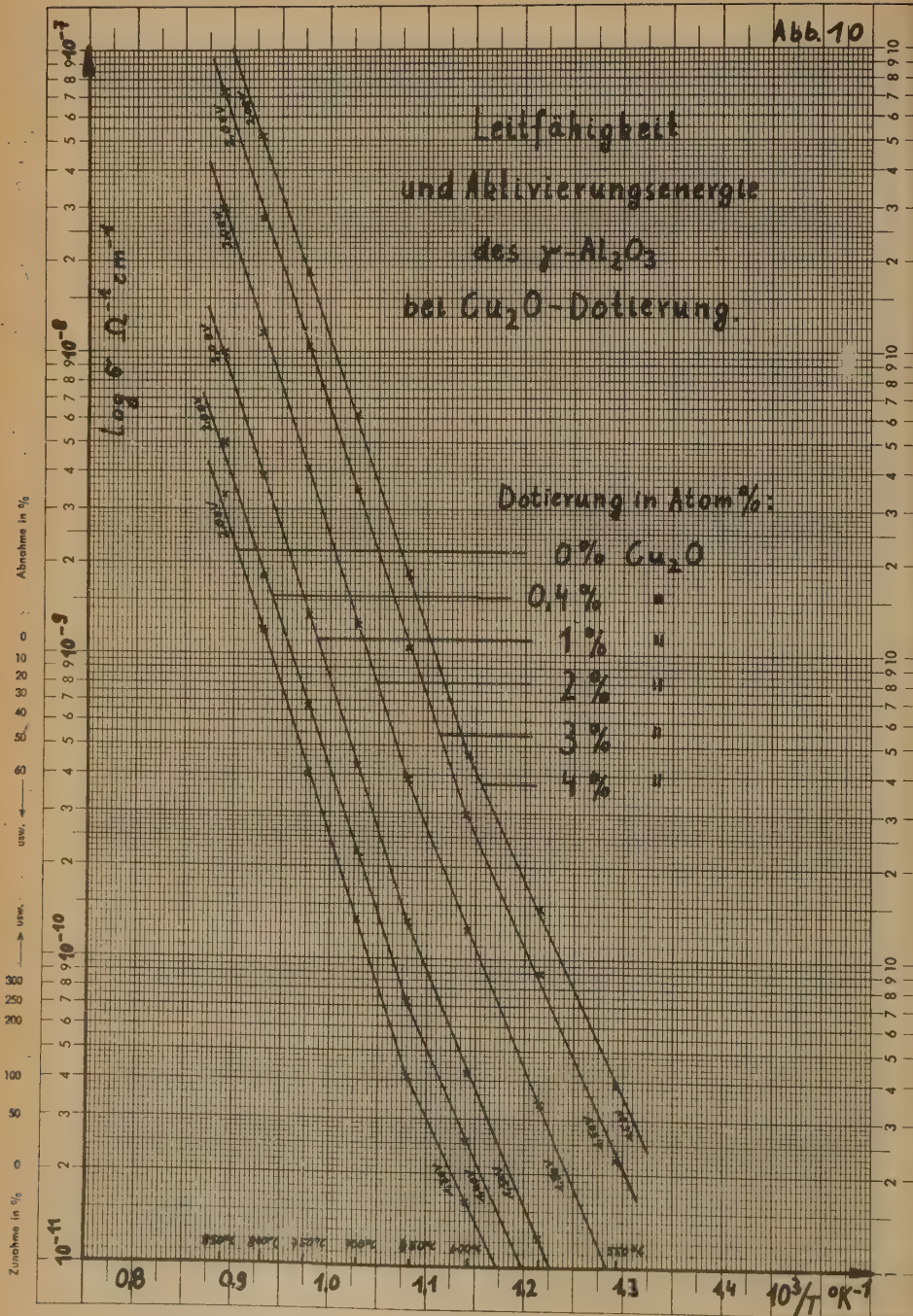


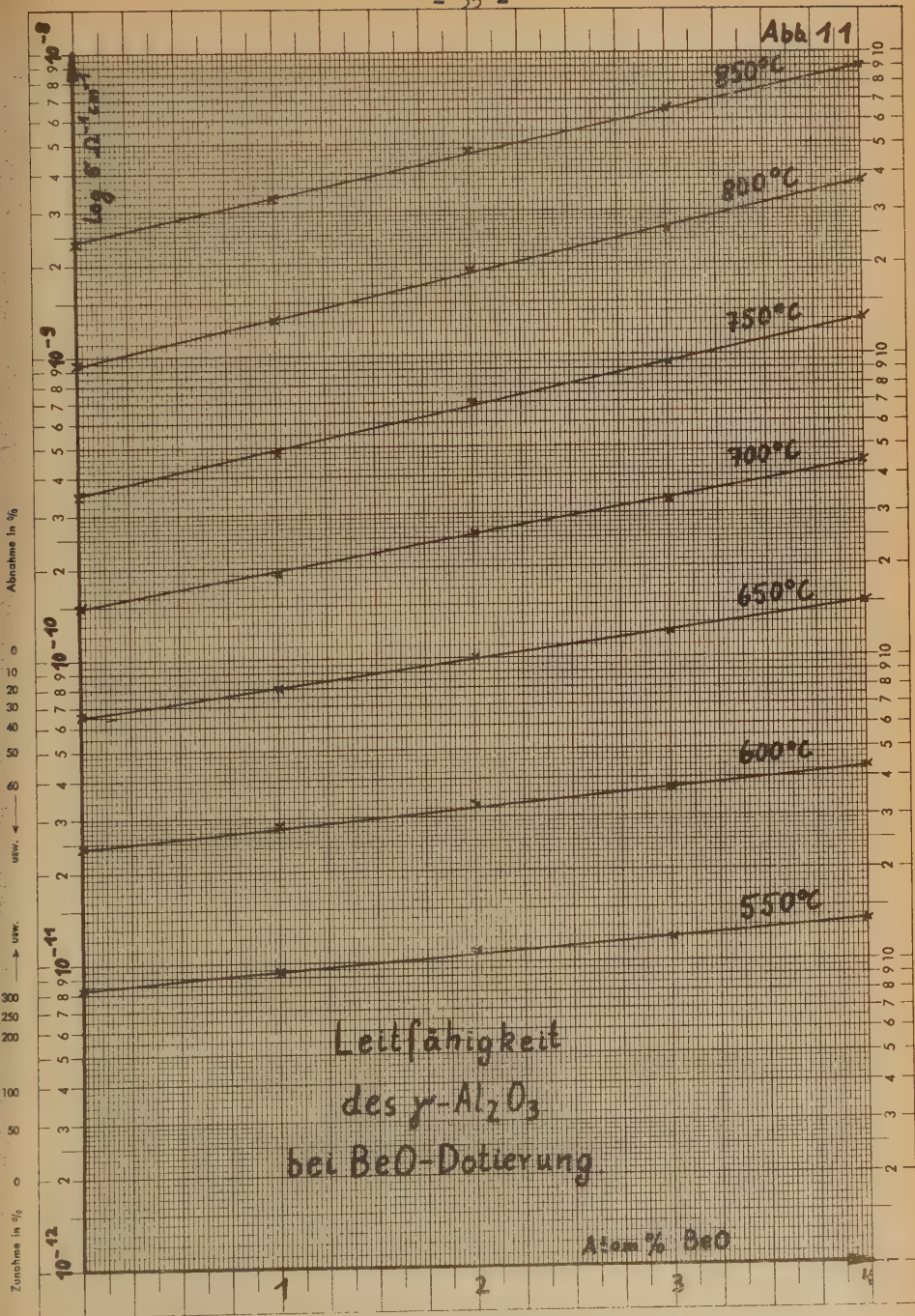
Eine Achse logarithmisch geteilt von 1 bis 10000, Einheit $62,5 \text{ mm}$, die andere in mm mit Prozentmaßstab



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des γ - Al_2O_3 bei Cu_2O -Dotierung.





Eine Achse logar. geteilt vor: 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des γ - Al_2O_3 bei MgO-Dotierung

Dotierung in Atom %:

0% MgO

0,4% "

1% "

2% "

3% "

4% "

$\text{Log } \sigma \text{ in } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

10^{-11} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-7}

08 09 10 11 12 13 14 $10^3/T \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

Abnahme in %

Zunahme in %

Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des γ - Al_2O_3 bei CaO-Dotierung

Dotierung in Atom%:

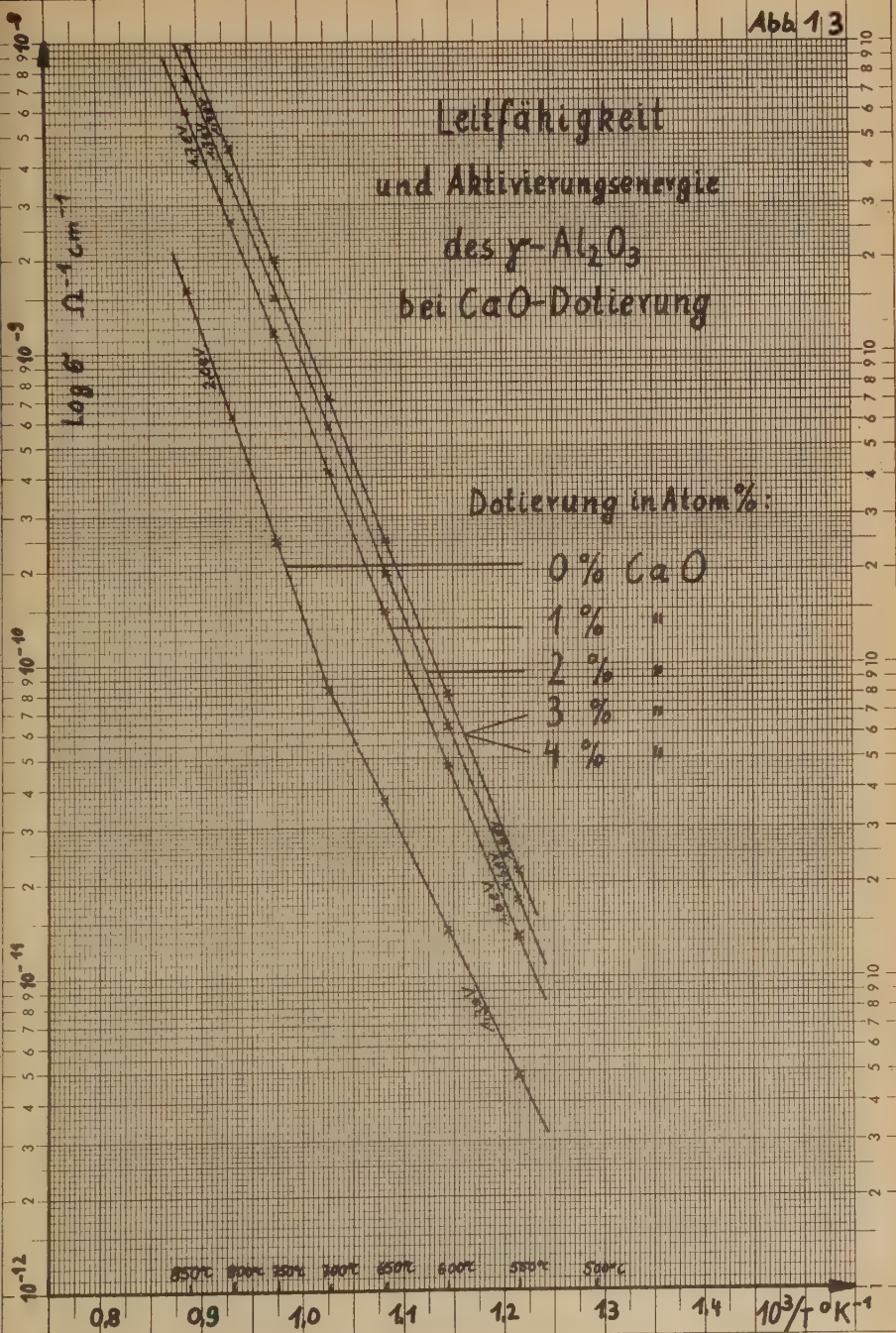
0% CaO

1% "

2% "

3% "

4% "



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozenzmaßstab

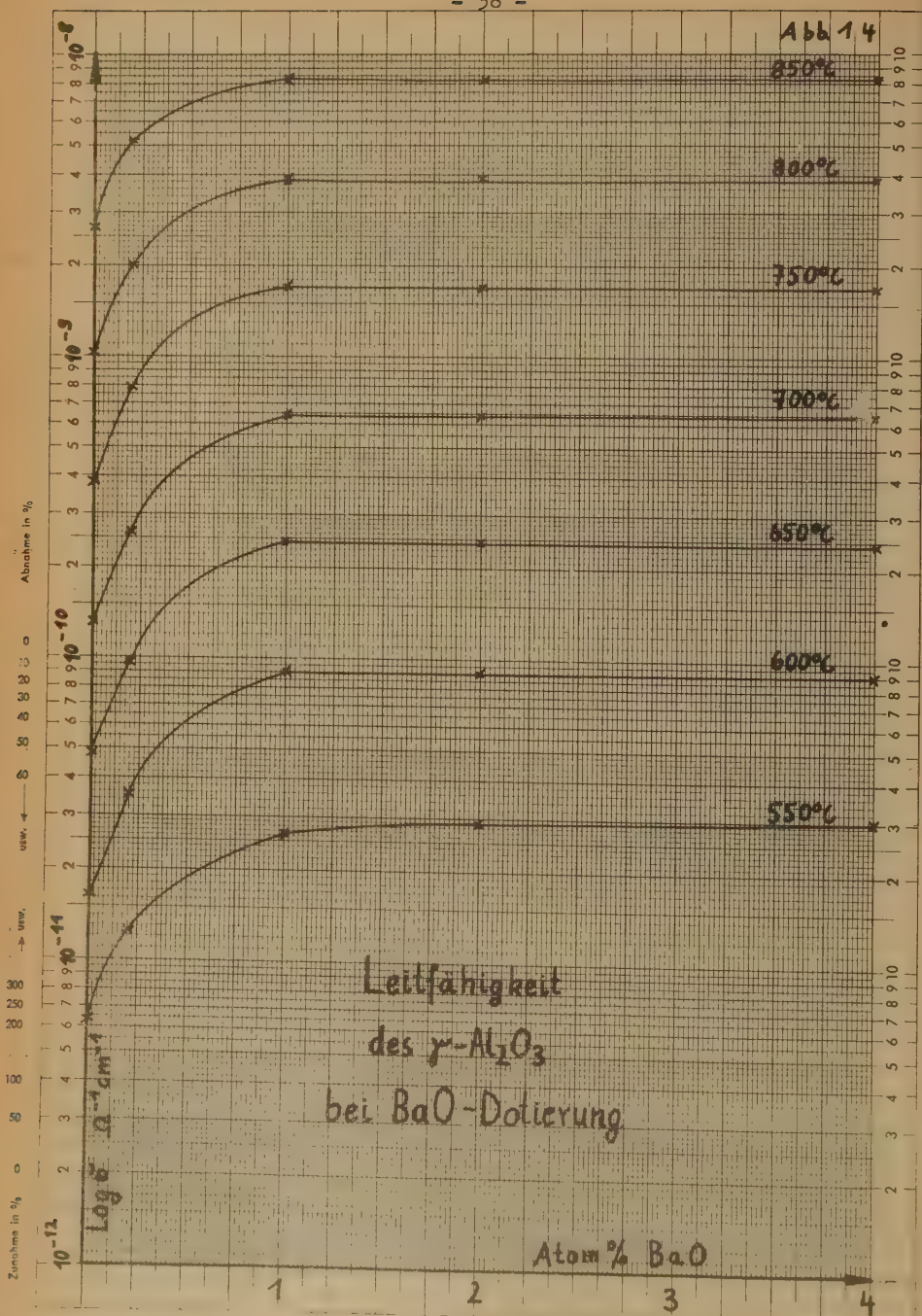
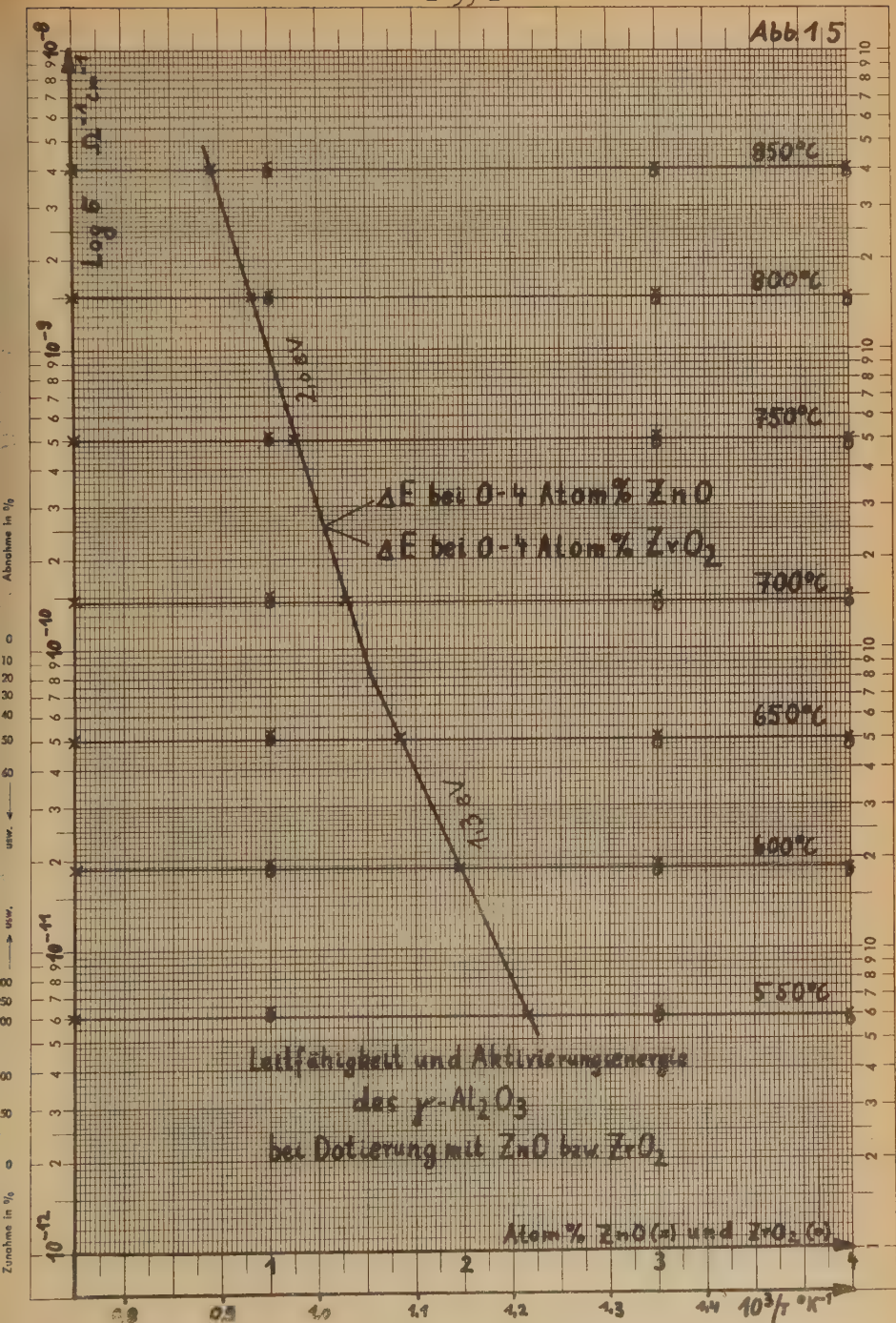
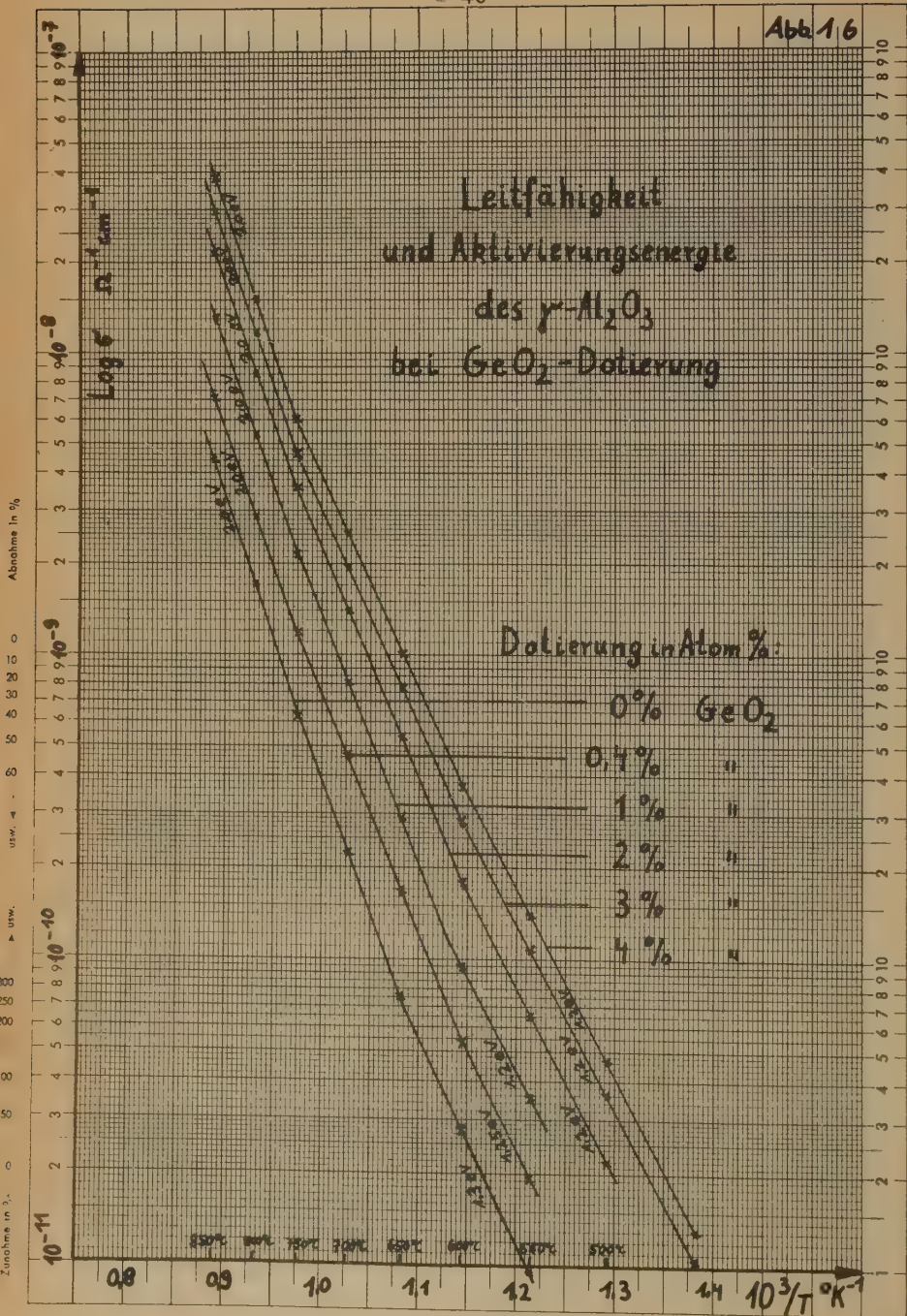


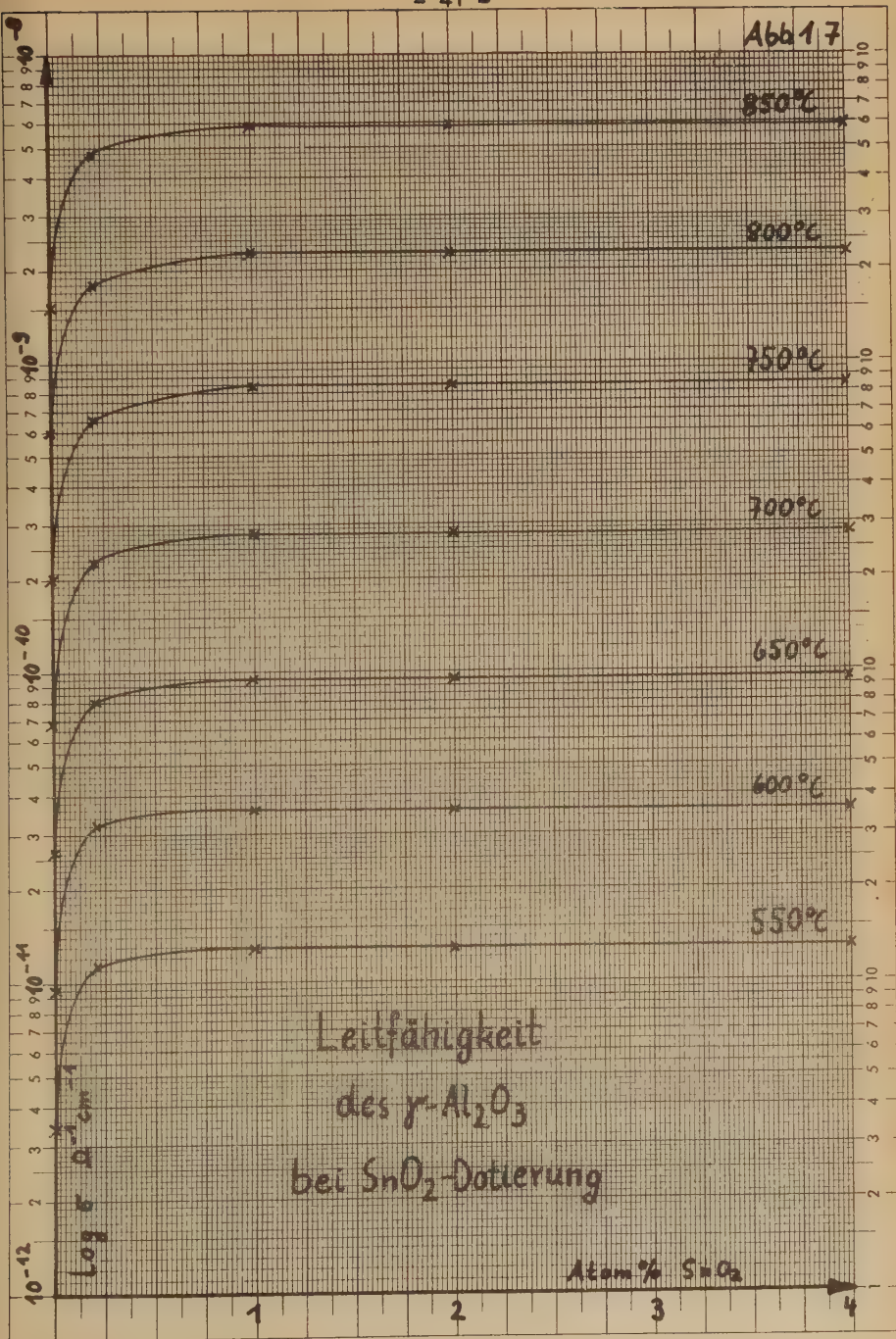
Abb. 15



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

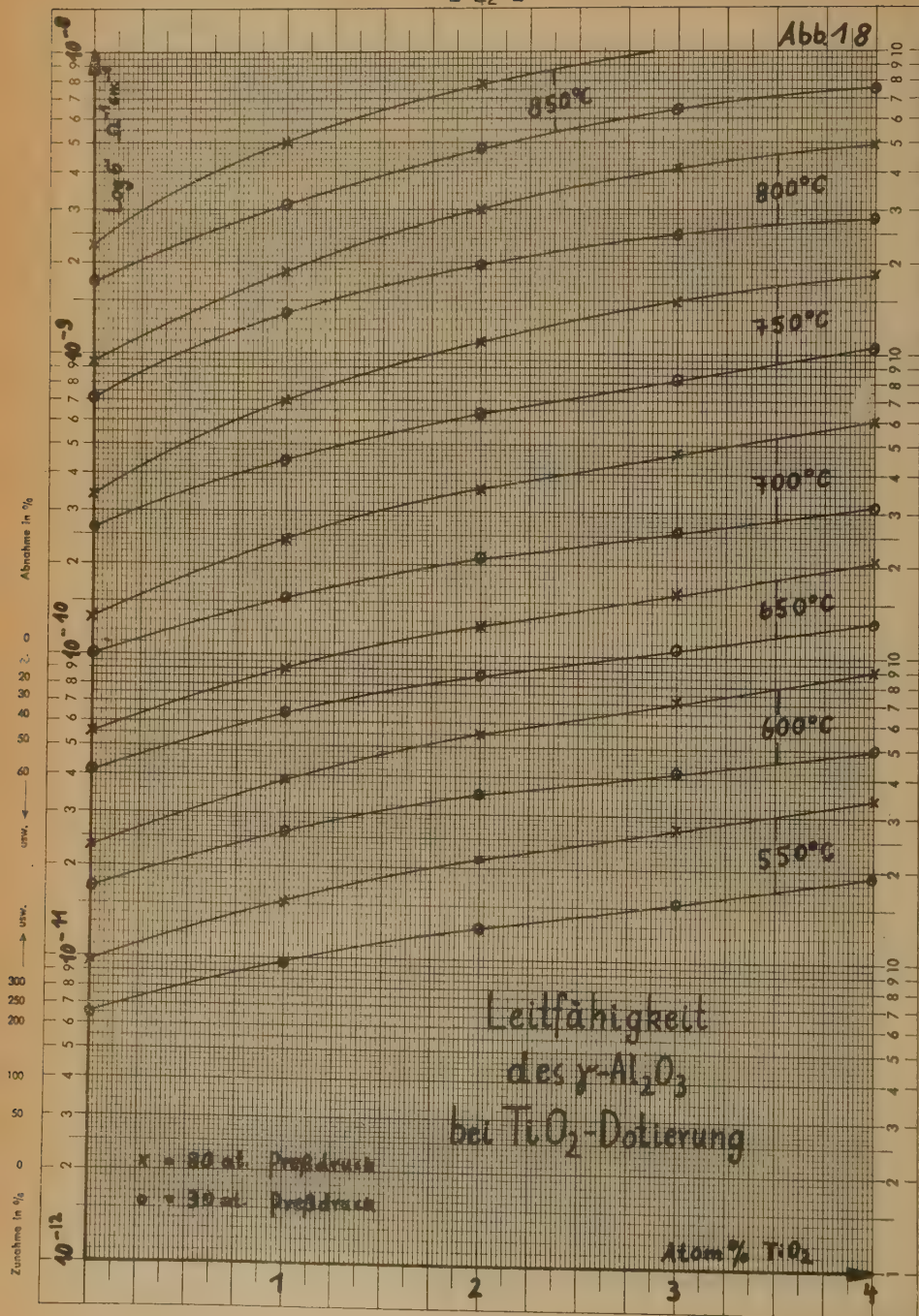


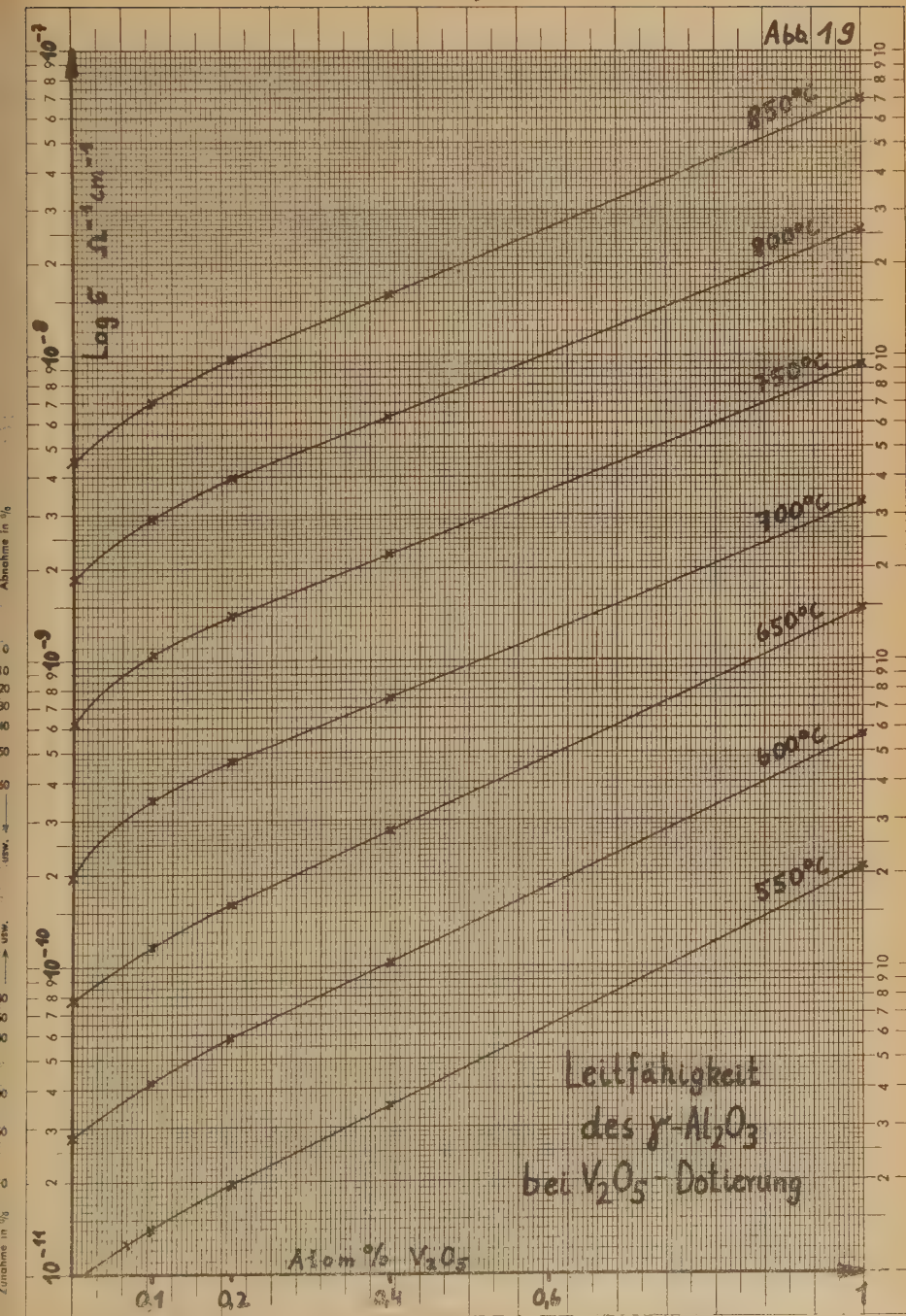
Eine Achse logar. geteilt von, 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit $62,5 \text{ mm}$, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb 18





Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des γ - Al_2O_3 bei MoO_3 -Dotierung

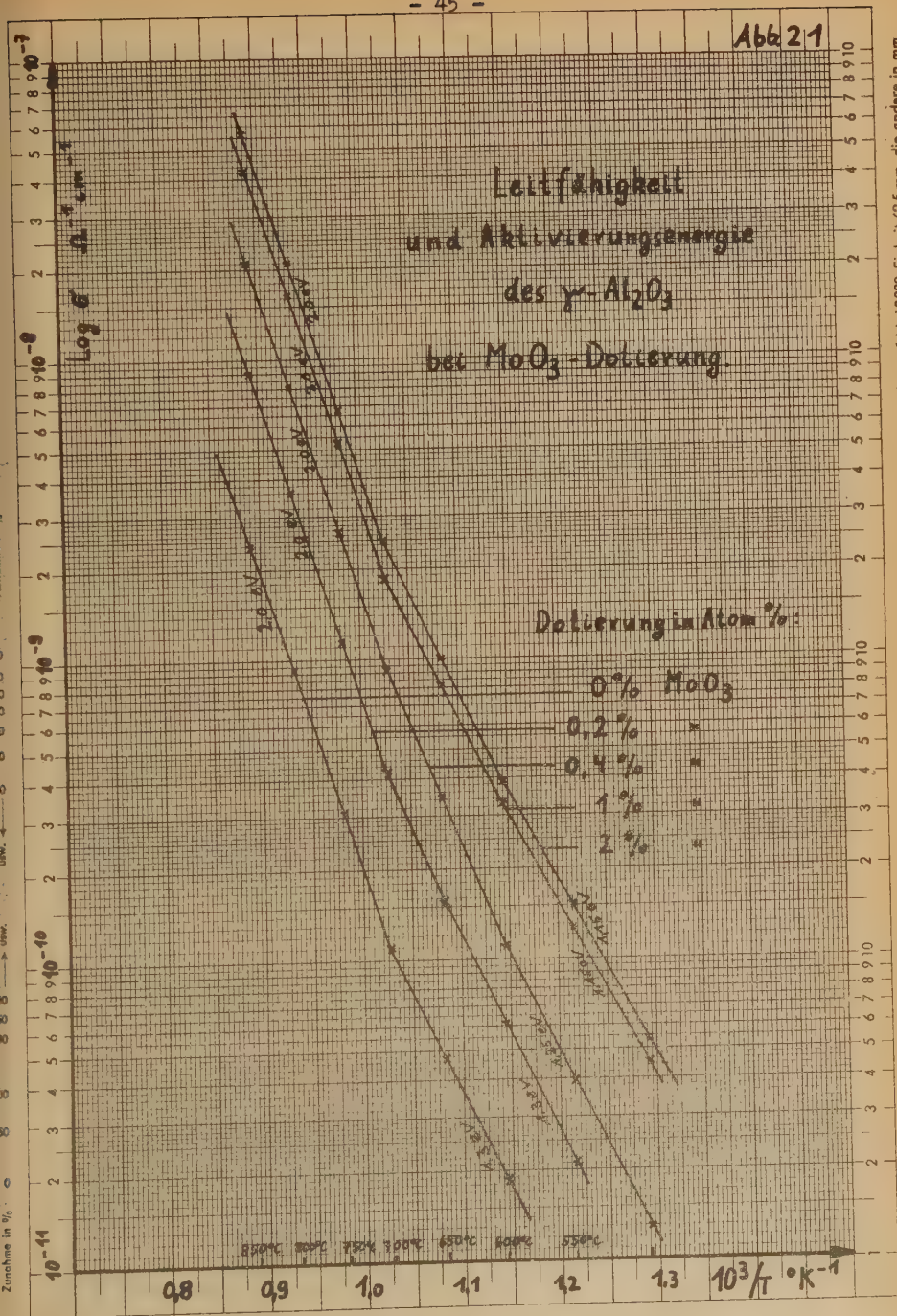
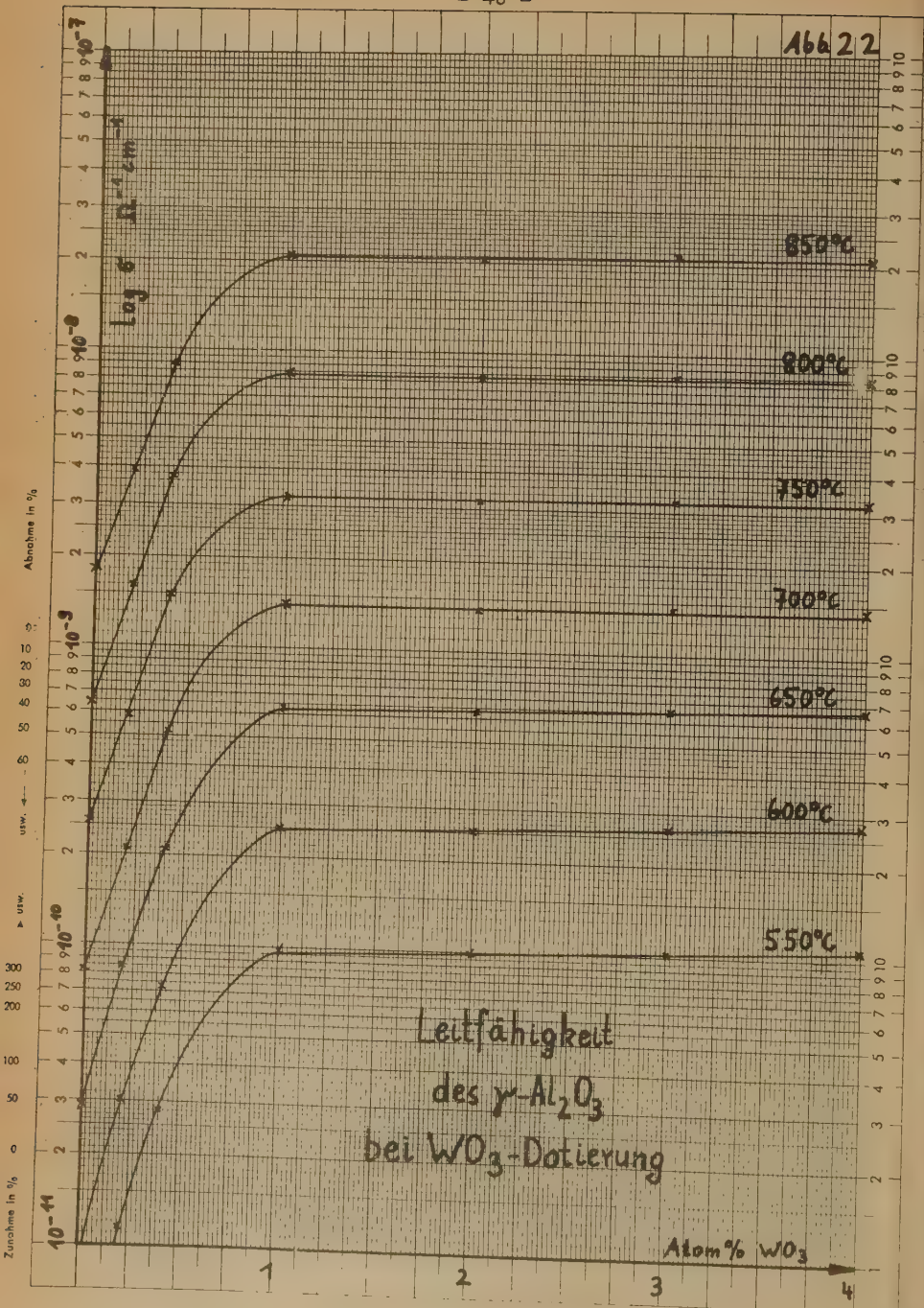


Abb 22



4.3. Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrucken.

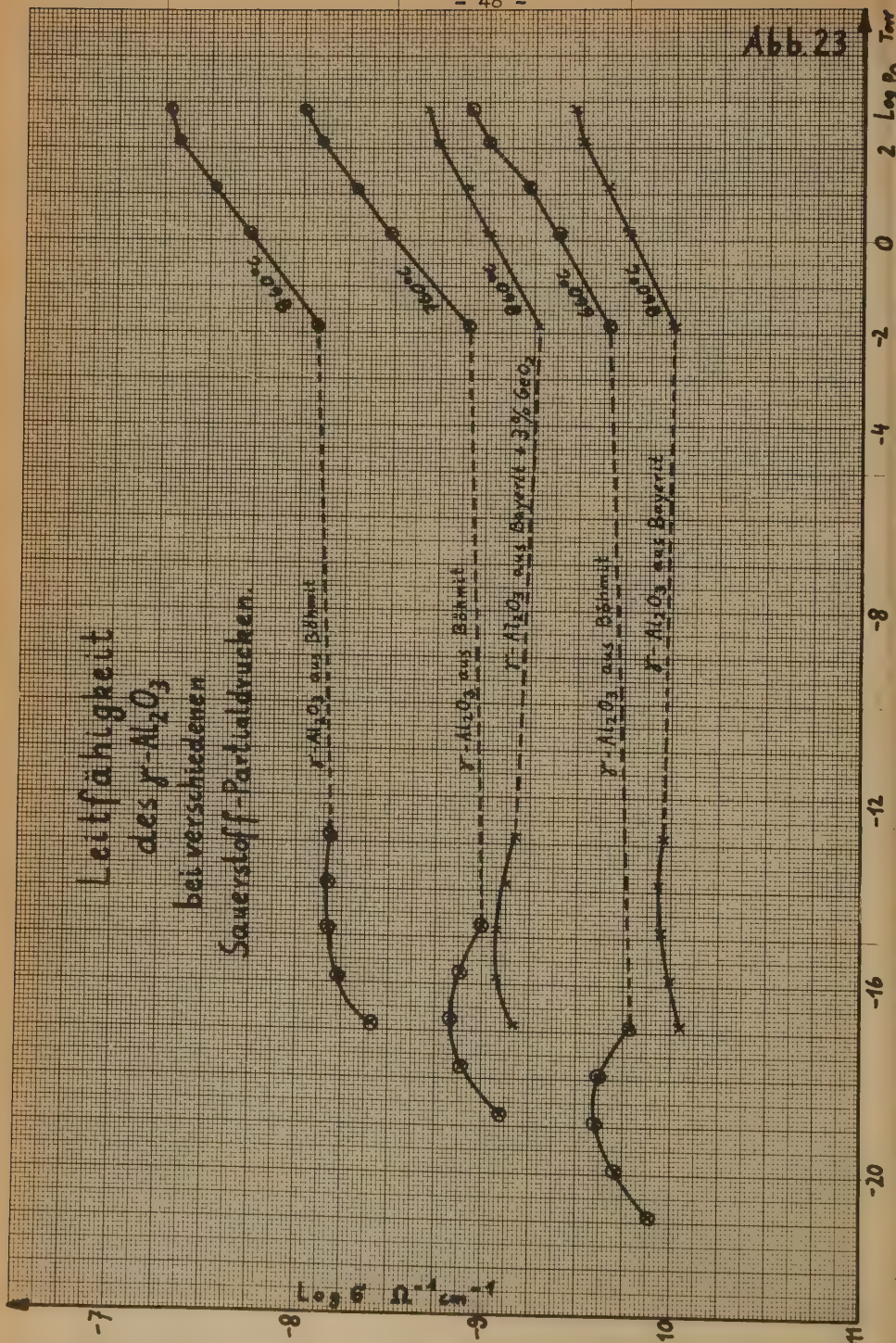
Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von γ - Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck wurden zwei verschiedene Ausgangssubstanzen herangezogen. Neben γ - Al_2O_3 aus Bayerit wurde auch γ - Al_2O_3 verwendet, das man durch Erhitzen von Böhmit R.D.6177 erhielt. Die Leitfähigkeitsänderungen des letzteren Aluminiumoxyds bei verschiedenartigen Dotierungen waren schon durch Messungen an der Luft untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, daß der Dotierungseinfluß auf dieses γ - Al_2O_3 qualitativ gleich war wie auf γ - Al_2O_3 aus Bayerit. Die Leitfähigkeit des undotierten Oxyds aus Böhmit war allerdings um rund zwei Zehnerpotenzen höher und der Dotierungseinfluß geringer. Das kann daran gelegen haben, daß der Böhmit stärker verunreinigt war (z.B. mit 1% Ca) als der Bayerit (siehe Seite 22).

Außer an diesen beiden undotierten Oxyden wurde die Sauerstoffdruckabhängigkeit auch an verschieden dotiertem γ - Al_2O_3 (aus Bayerit) untersucht. In Abb.23, Seite 48 sind einige dieser Leitfähigkeitskurven angegeben, wobei die elektrische Leitfähigkeit gegen den Sauerstoff-Partialdruck aufgetragen ist. Qualitativ den gleichen Verlauf wie die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ -Dotierung zeigten auch alle anderen Dotierungen. Stets war im Druckbereich des Sauerstoffs von 7×10^2 bis $1,4 \times 10^{-2}$ Torr eine Leitfähigkeitsabnahme um den Faktor 3 - 8 festzustellen. Das entspricht der neunten bzw. fünften Wurzel des Sauerstoffdruckes.

Verringerte man den Sauerstoff-Partialdruck um weitere 10 - 15 Zehnerpotenzen mittels der im Kapitel 2.6. erwähnten Puffergemische, so blieb die elektrische Leitfähigkeit fast unverändert bei den Werten, die sie auch zwischen $p_{\text{O}_2} = 1,4 \times 10^{-2}$ und 1 Torr hatte.

Die Einstellung der Leitfähigkeit im Bereich von $1,4 \times 10^{-2}$ bis 7×10^2 Torr erfolgte praktisch sofort, und der einmal angezeigte Wert änderte sich innerhalb einer Stunde nicht mehr. Es war daher in diesem Druckbereich auf Sorption des Sauerstoffs an der Oberfläche der Al_2O_3 -Kristallite zu schließen. Eine zeitabhängige Reaktion mit dem Gitter des Al_2O_3 konnte mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit nicht beobachtet werden, gleichgültig mit welchen Oxyden dotiert worden war.

Leitfähigkeit
des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
bei verschiedenen
Sauerstoff-Partialdrucken.



4.4. Fehlerdiskussion.

Die Abweichung der Herstellungstemperatur verschiedener Chargen von γ - Al_2O_3 betrug höchstens 10°C . Die Sintertemperatur der Tabletten war ebenfalls auf 10°C genau. Bei der Leitfähigkeitsmessung konnte die Temperatur mit einer relativen Genauigkeit von 2°C abgelesen werden. Die Meßwerte einer Probe stimmten bei jeder beliebigen Temperatur überein, gleichgültig, ob man von höherer oder niedrigerer Temperatur ausgehend eine Meßtemperatur sich einstellen ließ. Dadurch war bewiesen, daß die gemessene Temperatur des Thermoelements und die Tabletten-Temperatur gleich waren.

Die von der Herstellerfirma angegebenen maximalen Abweichungen der Teraohmmeter, die logarithmisch geteilte Skalen besaßen, betrugen 3 bzw. 5%. Wie die Übereinstimmung aller Kontrollmessungen zeigte, betrug die maximale Abweichung der Leitfähigkeitswerte innerhalb einer Meßreihe höchstens 20%, meist aber erheblich weniger. Daß dies auch beim dotierten Oxyd der Fall war, beweisen z.B. die Abbildungen 11, 15 u. 19. Es ergab sich ein glatter Kurvenverlauf der Leitfähigkeit, gleichgültig, ob sich die Leitfähigkeit bei Dotierung änderte oder nicht.

5. Theoretischer Teil.

5.1. Auswertung der Ergebnisse an Hand des Periodensystems der Elemente.

5.1.1. Periodensystem und Leitfähigkeitsänderung.

Die Leitfähigkeitskurven zeigten für die undotierten Tabletten zwischen 550 und 850°C einen Leitfähigkeitsanstieg um den Faktor 400. Gleiche Leitfähigkeitswerte innerhalb der Meßgenauigkeit wie bei undotierten Prüfkörpern waren bei Dotierung mit ZnO , NiO , B_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 und ZrO_2 festzustellen. Als Beispiel hierfür siehe Seite 39.

Alle anderen Dotierungen ergaben starke Zunahme der Leitfähigkeit gegenüber den undotierten Sinterkörpern. Den stärksten Einfluß zeigten Dotierungen mit Li_2O , V_2O_5 , MoO_3 und WO_3 . Bei ihnen brachte schon eine 1%ige Dotierung einen Leitfähigkeitsanstieg um den Faktor 15 - 40. Frühere Arbeiten an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Lit.18) hatten ähnliche Ergebnisse geliefert.

Die Messungen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigten also, daß bei Dotierung die Leitfähigkeit meistens zunahm und zum Teil unverändert blieb. Eine Abnahme konnte nie beobachtet werden. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde für die Temperaturen von 550 und 850°C die Änderung der Leitfähigkeit $\beta\sigma$ bei Dotierung mit einem Atom% Oxyd ermittelt, also $\sigma_1(\%) : \sigma_0(\%) = \beta\sigma$. Die Werte lagen zwischen 1 und 40 und waren ein Maß für den Dotierungseinfluß, wobei $\beta\sigma = 1$ "kein Einfluß" bedeutete.

Unter Zuhilfenahme des Periodensystems der Elemente gelang es, eine Ordnung in den Dotierungseinfluß zu bringen. In Tabelle 1 sind die Werte von $\beta\sigma$ bei 550°C und 850°C für die Haupt- und Nebengruppen angegeben. (Für Lithium sind außer den Werten nach einer Sinterung bei 820°C auch solche nach einer Sinterung bei 600°C vermerkt). Man findet eine Zunahme von $\beta\sigma$, unabhängig von Haupt- und Nebengruppen, wenn man von der 3. Gruppe nach links oder rechts geht. Je weiter man sich von der III-Wertigkeit des Aluminiums entfernt, desto größer wird der Dotierungseinfluß. Dies ist nach der Halbleitertheorie verständlich.

In der Änderung von Periode zu Periode unterscheiden sich Haupt- und Nebengruppen: In den Hauptgruppen nimmt $\beta\sigma$ im allgemeinen

von oben nach unten zu, in den Nebengruppen von unten nach oben. (Die Ausnahme von Calcium und Barium, bei denen $\beta\epsilon_{850^{\circ}\text{C}}$ gegenüber Magnesium nicht zunahm, kann dadurch gedeutet werden, daß beide Metalle nicht als Oxyde dotiert werden konnten. Durch das Anfeuchten des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor dem Pressen hätten sich die sehr schwer zersetzlichen Hydroxyde gebildet. Daher wurden diese Metalle als Carbonate dotiert, bei denen die Verhältnisse etwas günstiger lagen. Im CaCO_3 erreicht der CO_2 -Druck bei 900°C Atmosphärendruck und im BaCO_3 bei 1350°C . Daher waren beide Carbonate nach dem Sintern sicher erst teilweise zersetzt und zeigten darum zu geringen Dotierungseinfluß. Die Ausnahme von WO_3 , bei dem $\beta\epsilon_{550^{\circ}\text{C}}$ durch einen zu hohen Wert aus der Reihe fiel, konnte nicht gedeutet werden).

Bei Oxyden der ersten und zweiten Gruppe stieg $\beta\epsilon$ beim Erhitzen, bei Oxyden der Gruppen vier bis sechs war es im allgemeinen umgekehrt.

	I	II	III	IV	V	VI	(VIII)
2.	Li 600°:7,5/26 820°:36/35	Be 1,1/1,4	B 1,0/1,0	—	—	—	—
3.	—	Mg 2,8/4,3	Al 1,0/1,0	Si 1,0/1,0	—	—	—
4.	—	Ca 2,7/3,9	—	Ge 3,8/3,0	—	—	—
5.	—	—	In 1,0/1,0	Sn 3,8/4,0	—	—	—
6.	—	Ba 4,3/3,2	—	(Pb) 9,2/4,3	—	—	—
4.	Cu 2,3/3,4	Zn 1,0/1,0	—	Ti 1,5/2,2	V 22/16	—	Ni 1,0/1,0
5.	—	—	—	Zr 1,0/1,0	Nb 5,0/4,1	Mo 19/15	—
6.	—	—	—	—	Ta 2,6/2,4	W 40/11	—

Tabelle 1. Änderung der Leitfähigkeit bei Dotierung mit 1 Atom%.
(1. Zahl: $\beta\epsilon_{550^{\circ}\text{C}}$, 2. Zahl: $\beta\epsilon_{850^{\circ}\text{C}}$).

5.1.2. Ionisierungsspannung und Ionenradius.

Eine Erklärung der periodischen Leitfähigkeitsänderungen konnte durch die Ionisierungsspannung der Dotierungsmetalle gegeben werden. In Tabelle 2, Seite 53 sind die ersten Ionisierungsspannungen von neutralen, nicht angeregten Atomen in Elektrenvolt angegeben (unter Benutzung des Taschenbuches für Chemiker und Physiker von D'Ans und Lax, Springer-Verlag 1949).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erste Ionisierungsspannung innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten abnimmt. In derselben Richtung nimmt der Ionenradius zu. Innerhalb einer Nebengruppe zeigt zwar die Ionisierungsspannung keine gleichförmige Veränderung, jedoch der Ionenradius nimmt auch hier von oben nach unten zu. Hervorgehoben sei, daß die erste Ionisierungsspannung von Zr größer ist, als die von Ti.

Vergleicht man die Werte der Ionisierungsspannung U_I und die erwähnten Ionenradien R_I mit der Änderung der Leitfähigkeit in Tabelle 1, Seite 51, so sieht man, daß sich der Dotierungseinfluß innerhalb einer Hauptgruppe sowohl nach U_I als auch nach R_I richtete: Je geringer U_I und je größer R_I ist, desto stärker war der Dotierungseinfluß auf die Leitfähigkeit.

Anders lagen die Verhältnisse in den einzelnen Nebengruppen: Vergleicht man R_I mit der Leitfähigkeit, so findet man eine genau entgegengesetzte Abhängigkeit von einander wie in den Hauptgruppen, größerem R_I entsprach geringerer Dotierungseinfluß. Wie der Vergleich von Leitfähigkeit und U_I bei Ti und Zr zeigt, steigt aber der Dotierungseinfluß bei diesen Elementen wie in den Hauptgruppen mit fallendem U_I .

Ähnliche Untersuchungen stellte Schmid (Lit.23) am p-leitenden NiO an (R_I von $Ni^{++} = 0,78 \text{ \AA}$). Er dotierte den Defektelektronen-Leiter mit Akzeptoren und fand den stärksten Dotierungseinfluß bei Zugabe von Li^+ , das den gleichen R_I wie Nickel hat. Je größer R_I des Dotierungszusatzes war (R_I von $Na^+ = 0,98 \text{ \AA}$, R_I von $Ag^+ = 1,13 \text{ \AA}$), desto geringer wurde der Dotierungseinfluß. Schmid schob dieses Ergebnis auf die zunehmende Abweichung der Ionenradien. Seine Annahme konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, denn sonst hätte die Leitfähigkeit von Al_2O_3 bei Dotierung mit Oxyden der Perioden 5 und 6

	I	II	III	IV	V	VI	(VIII)
2.	Li 5,37	Be 9,30	B 8,28				
3.	(Na) 5,09	Mg 7,63	Al 5,94	Si 8,14			
4.	(K) 4,32	Ca 6,25		Ge 8,10			
5.	(Rb) 4,19	(Sr) 5,68	In 5,76	Sn 7,54			
6.	(Cs) 3,86	Ba 5,21		Pb 7,37			
4.	Cu 7,67	Zn 9,37	(Sc) 6,7	Ti 6,81	V 6,74	(Cr) 6,7	Ni 7,6
5.	(Ag) 7,58	(Cd) 8,94	(Y) 6,6	Zr 6,92	Nb (?)	Mo (?)	
6.	(Au) 9,20	(Hg) 10,41	(La) 5,59	(Hf) (?)	Ta (?)	W (?)	

Tabelle 2. Erste Ionisierungsspannungen (angeben in eV).

der Hauptgruppen abnehmen müssen, was nicht der Fall war.

Bei Dotierung von NiO mit Elektronen-Donatoren konnte Schmid weiterhin den größten Leitfähigkeits-Einfluß dann feststellen, wenn R_I besonders klein und U_I besonders groß war. In diesem Falle konnte auch eine starke Änderung der Aktivierungsenergie beobachtet werden. Ein derartiger Einfluß von kleinem R_I auf die Leitfähigkeit konnte von uns bei Al_2O_3 nur in den Nebengruppen festgestellt werden und die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Leitfähigkeits-Einfluß auch nur in der 4. Hauptgruppe sowie in der 5. und 6. Nebengruppe.

Das Ergebnis dieser Überlegungen ist, daß man die Differenz der Ionenradien von den Dotierungssubstanzen und Al^{3+} nur bedingt für den Dotierungseinfluß verantwortlich machen kann. Ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeits-Änderung bei Dotierung und der Ionisierungsspannung läßt sich, soweit Werte

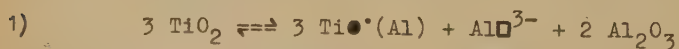
für letztere vorlagen, jedoch immer erkennen. Wie schon oben erwähnt, steigt der Dotierungseinfluß stets mit fallender Ionisierungsspannung.

Ein Vergleich verschiedener Gruppen mit Hilfe der Ionisierungsspannung war nicht möglich, da zunehmende Abweichung von der Valenzelektronenzahl in jedem Fall größeren Dotierungseinfluß brachte. Das Hauptkriterium des Leitfähigkeits-Einflusses bei der Dotierung war demnach die Wertigkeit der Dotierungssubstanz. Modifiziert wurde dieser Einfluß innerhalb einer Gruppe durch die Ionisierungsspannung des zudotierten Metalls.

5.1.3. Die Ionisierungsspannung im System Al_2O_3 /Dotierungssubstanz.

Wir haben gesehen, daß anscheinend die Ionisierungsspannung der Dotierungssubstanzen einen Einfluß auf die Leitfähigkeit des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausübt. Bei dotiertem Aluminiumoxyd scheinen demnach nicht sämtliche Donator- bzw. Akzeptor-Fremdatome ionisiert zu sein, selbst nicht bei Temperaturen um 800°C , sonst müßten die Störatome mit jeweils gleicher Valenzelektronenzahl gleiche Dotierungseffekte ergeben, was bei den Messungen jedoch nicht beobachtet werden konnte.

Auf die Möglichkeit, daß die Beweglichkeit $B_\ominus \ll B_\oplus$ ist, worauf Häuffe (Lit.17) für den Fall des eigenhalbleitenden CuO hinweist, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Mit zusätzlicher Ionenfehlordnung, wie sie etwa nach Gleichung 1 durch den Einbau von TiO_2 in das Wirtsgitter auftreten



könnte ($\bullet(\text{Al})$) als Symbol für Substitution des Al und der Punkt als Kennzeichen der einfach positiven relativen Ladung der Gesamtstörsstelle; $\text{Al}\square^{3-}$ als Symbol für dreifach negativ geladene Leerstelle im Aluminium-Teilgitter), wird man nicht zu rechnen haben, da sich nach Verwey (Lit.16) die Kationen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in mehr oder minder hohem Maße auf Zwischengitterplätzen befinden.

Betrachten wir die Ionisierungsspannung bei Dotierung mit einem 4wertigen Kation. Unter Zuhilfenahme der Überlegungen,

wie sie Spenke beim Germanium anstellte (Lit.25), kommen wir zu folgendem Ergebnis:

Dotiert man Al_2O_3 z.B. mit TiO_2 , so bleibt für die Bindung des Außenelektrons nur noch eine positive Ladung des Ti-Kerns übrig. Deren Feld wird dadurch stark geschwächt, daß es sich in einem polarisierbaren Medium befindet. Die Dielektrizitätskonstante von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt in der Größenordnung von $\epsilon = 5$. Die Ladungswolke des Außenelektrons wird sich daher über eine ziemlich große Umgebung der betrachteten Störstelle ausbreiten. In grober Näherung liegt also ein Leuchtelektron im Feld einer positiven Ladung, also ein Wasserstoffatom vor, aber nicht im Vakuum, sondern in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 5$. Daher kann das Außenelektron schon relativ leicht von der Störstelle abgespalten werden und dann als Leitungselektron abwandern. Formal läuft die Schwächung des Feldes auf das gleiche hinaus, wie das Vakuumproblem mit einer effektiven Kernladungszahl $Z_{\text{eff}} = 1/\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Durch die Schwächung des Coulombfeldes vergrößert sich der erste Bohr'sche Radius um den Faktor $1/Z_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ und wird somit $5 \times 0,53 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2,65 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Als Ablösearbeit für das Elektron ergibt sich dann die mit e multiplizierte Ionisierungsspannung $\frac{2\pi^2 m e^4 Z_{\text{eff}}^2}{h^2}$ des Wasserstoffs, aber um den Faktor

$$Z_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{(\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2} = 1/25$$

verkleinert, also $13,59 \times 1/25 \text{ eVolt} = 0,54 \text{ eVolt}$.- Gemessen an der Bindung des Leuchtelektrons ist bei Titandotierung die Bindung des Elektrons eines substituierten Titanatoms an seinem $\text{Ti}^{\bullet}$ -Rumpf relativ locker. Gleiche Verhältnisse zeigen sich bei Dotierung mit Oxyden der zweiten Gruppe, nur gelten die Annahmen dann für die Defektelektronen.- Wenn auch die Ablösearbeit der Elektronen bzw. Defektelektronen durch die Dielektrizitätskonstante des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stark geschwächt ist, so scheint sie dennoch eine Rolle zu spielen. Dies kann die Ursache dafür sein, daß sich die Unterschiede der Ionisierungsspannungen der einzelnen Dotierungssubstanzen bei der Leitfähigkeitsmessung bemerkbar machten.

5.2. Leitungsmechanismus des halbleitenden γ -Aluminiumoxyds.

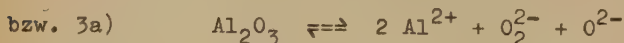
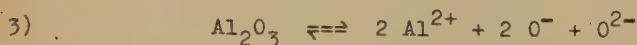
5.2.1. Eigenleitung.

Betrachtet man die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen im Hinblick auf den Leitungsmechanismus, so ergibt sich, daß γ - Al_2O_3 ein Eigenhalbleiter sein muß. Dotierung mit Oxyden gleicher Valenzelektronenzahl bewirkte keine Änderung der Leitfähigkeit, bei Dotierung mit Oxyden anderer Wertigkeit trat fast stets eine Zunahme der Leitfähigkeit auf, eine Abnahme konnte niemals beobachtet werden.

Die Fehlordnung von undotiertem Al_2O_3 als stöchiometrisch zusammengesetzter Verbindung kann man nach der corpuscularen Betrachtungsweise verstehen, wenn man annimmt, daß das Oxyd in Form von Mikrokristalliten vorliegt:

Ein in der Elektronenschale des O^{2-} -Ions befindliches Elektron verläßt diese und bewegt sich als freies Leitungselektron im Gitter. Hierbei tritt an der bisherigen Stelle des Elektrons eine Elektronen-Defektstelle $\oplus$ auf, die man als ein O^- -Ion ansehen kann.

Aus Gründen der Elektroneutralität muß ebenso ein Al^{3+} -Ion ein Elektron aufnehmen und damit zu einem Al^{2+} -Ion werden. Das entspricht der Abgabe eines Defektelektrons. Diese Vorgänge kann man durch folgende symbolischen Fehlorderungs-Gleichungen angeben:



Nach Gleichung 3 wird ein freies Leitungselektron durch ein zwertiges Al-Ion dargestellt und ein Defektelektron durch ein O^- -Ion (bzw. durch $1/2 \text{O}_2^{2-}$).

Wie man aus Gleichung 2 erkennt, ist für ein Oxyd mit Elektroneneigenfehlordnung, wie es das Al_2O_3 darzustellen scheint, die Gleichheit der Konzentrationen der Leitungs- und Defektelektronen charakteristisch:

$$4) \quad n_{\ominus}^0 = n_{\oplus}^0 \quad (\text{Index}^0 \text{ bezeichnet die undotierte Phase}).$$

Legt man ein elektrisches Feld an, so entsteht dadurch Elektronenleitung, daß ein überschüssiges Elektron, das um ein Al-Ion "verschmiert" ist, auf sein benachbartes Al^{3+} -Ion in Richtung zum positiven Pol hin springt. Während es um dieses "verschmiert" ist, erscheint das Ion als quasi-2wertig. Daher sieht es elektrisch so aus, als ob Al^{2+} -Ionen zur Anode wandern. Analog wandern Defektelektronen von O^{2-} -Ion zu O^{2-} -Ion und "verschmieren" ihre Ladung um ein Ion nach dem anderen, so daß es hier elektrisch so erscheint, als wanderten die O^- -Ionen zur Kathode.

Im Gegensatz zu den p- und n-Leitern war die elektrische Leitfähigkeit von Al_2O_3 als Vertreter der Eigenhalbleiter wenigstens in den untersuchten höheren Temperaturbereichen praktisch vom Sauerstoffdruck unabhängig. Nimmt man an, daß Eigenfehlordnung nach Gleichung 2 bei Temperaturen oberhalb 700°C überwiegt und daß demgegenüber beim Einbau von Sauerstoff in das Al_2O_3 -Gitter nach der Gleichung



die Defektelektronen-Konzentration nur unwesentlich zunimmt, so kann man die Unabhängigkeit vom Sauerstoffdruck verstehen. Daß dies der Fall ist, soll im folgenden quantitativ gezeigt werden.

Der Massenwirkungsausdruck für die Eigenfehlordnung in Al_2O_3 lautet

$$6) \quad n_{\oplus} \times n_{\ominus} = K.$$

Außerdem gilt die Elektroneutralitätsbeziehung

$$7) \quad n_{\ominus} = n_{\oplus} + 3 n_{\text{AlO}^{3+}}$$

Aus Gleichung 5 ergibt sich die Beziehung für die Konzentration der Zwischengitterplätze:

$$8) \quad n_{\text{AlO}^{3+}} = \text{const. } p_{\text{O}_2}^{-3/4}$$

Mit Hilfe dieser drei Gleichungen ergibt sich für die Leitfähigkeitsänderung bei verschiedenen Sauerstoffdrücken analog zu Hauffe (Lit.17):

$$9) \quad \frac{\sigma}{\sigma^0} = 1/2 \left[1 + p_{O_2}^{-3/2} \left(\frac{3 \text{ const.}}{n_{\oplus}^0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

σ bedeutet die elektrische Leitfähigkeit des Al_2O_3 bei einem beliebigen Sauerstoffdruck und σ^0 die Leitfähigkeit für $p_{O_2} = 1$ Atmosphäre bei konstanter Temperatur.

Für das eigenhalbleitende Kupferoxyd erhält Hauffe (Lit.17) einen ähnlichen Ausdruck. In beiden Fällen ist der Quotient in der Klammer klein gegenüber 1, sobald bei hohen Temperaturen $n_{\oplus}^0$ bzw. $n_{\ominus}^0$ überwiegt.

Auf Grund der Gleichung 9 ist zu verstehen, warum sich zwischen 860 und 660°C keine Sauerstoffdruckabhängigkeit ermitteln ließ. Bei niedrigeren Temperaturen, bei denen $n_{\oplus}^0$ bzw. $n_{\ominus}^0$ viel kleiner wird, hätte sich möglicherweise eine Druckabhängigkeit ergeben können, doch war wegen des hohen Widerstandes, der eben gerade durch die Konzentrationsabnahme der Elektronen und Defektelektronen auftrat, eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit nicht mehr möglich.

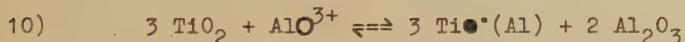
Die Tatsache, daß im Druckbereich von 10^{-2} bis 7×10^2 Torr Sauerstoff dennoch eine geringe Leitfähigkeitsänderung auftrat, muß andere Gründe haben. Die Raumerfüllung aller Tabletten, die bei den vorliegenden Messungen verwendet wurden, lag durchschnittlich bei 36% des theoretischen spezifischen Gewichts von γ - Al_2O_3 . Die Dichte war also nicht sehr groß, und demzufolge mußte man mit einer großen inneren Oberfläche rechnen. Änderte man den Sauerstoffdruck bei den Partialdruckmessungen, so stellte sich praktisch sofort die entsprechende Leitfähigkeit ein. Ein Ein- oder Ausbau von Sauerstoff konnte daher sicher nicht erfolgt sein, sondern es muß sich um eine Absorption bzw. Desorption an den inneren Oberflächen gehandelt haben. Durch die Sorption an den Oberflächen konnte sich das irreführende Bild eines Oxydationshalbleiters und damit Defektelektronenleiters ergeben.

Daß die beobachtete Leitfähigkeitsänderung bei hohem Sauerstoffdruck wirklich nur eine Funktion der Oberflächen ist, konnte Beer zeigen (Lit.22): Er verwendete Degussit ($=\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Raumerfüllung von 99,5%) zur Leitfähigkeitsmessung bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-20} bis 7×10^2 Torr und konnte nahezu keine Änderung der Leitfähigkeit beobachten.

5.2.2. Störstellenleitung.

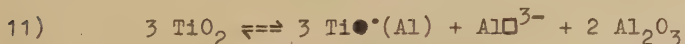
Als sicheres Kriterium zur Feststellung einer Eigenhalbleitung kann der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines dotierten Wirtsgitters dienen. Durch den Einbau höherwertiger Kationen, z.B. in Form von TiO_2 werden im halbleitenden Al_2O_3 Aluminiumionen von Gitterplätzen verdrängt, wobei zunächst eine einfach positiv geladene Störstelle $\text{Ti}\bullet^+(\text{Al})$ entsteht.

Was mit dem verdrängten Al^{3+} -Ion und ebenso mit den zwei von TiO_2 abgetrennten O^{2-} -Ionen geschieht, hängt vom Sauerstoffdruck und den Energieniveaus der verschiedenen Aufladungszustände der AlO -Störstellen ab. Dürfte man annehmen, daß dreifach geladene AlO^{3+} auf Zwischengitterplätzen als Hauptpartner der Umsetzung auftreten, was nach Verwey (Lit.16) zu vermuten ist, so hätte man das Gleichgewicht 10 zu betrachten.



Es würde also, ohne daß eine Reaktion mit der Gasphase stattfindet, nur ein dreifach positiv geladenes AlO^{3+} durch 3 einfach positiv geladene $\text{Ti}\bullet^+(\text{Al})$ ersetzt und das Gitter durch Anbau von 2 Al_2O_3 -Molekülen vergrößert. Wir hätten also eine Verminderung der AlO^{3+} , ohne daß freie Elektronen und die äußere Atmosphäre eine Rolle spielen würden.

Eine wesentliche Mitwirkung von AlO^{3-} -Störstellen nach der Gleichung



wird nicht vorhanden sein. Kombiniert man Gleichung 5 mit Gleichung 10, so ergibt sich folgende Brutto-Einbaugleichung:



Damit muß es zu einer Zunahme der Konzentration der Leitungselektronen und einer Abnahme der Defektelektronen-Konzentration kommen.

Kombiniert man Gleichung 6 mit der Elektroneutralitäts-Gleichung 13,

$$13) \quad n_{\ominus} = n_{\oplus} + n_{\text{Ti}\bullet\bullet}(\text{Al})$$

dann ergibt sich das Leitfähigkeitsverhältnis der dotierten Phase G zur reinen Al_2O_3 -Phase ϵ^0 unter Berücksichtigung der Beweglichkeiten $B_{\ominus}$ und $B_{\oplus}$ nach Gleichung 14:

$$14) \quad \frac{\epsilon}{\epsilon^0} = \frac{n_{\oplus}}{2n_{\oplus}^0} + \frac{n_{\ominus}}{2n_{\ominus}^0} = \sqrt{\left(\frac{n_{\text{Ti}\bullet\bullet}(\text{Al})}{2n_{\oplus}^0}\right)^2 + 1} - \frac{B_{\oplus} - B_{\ominus}}{B_{\oplus} + B_{\ominus}} \cdot \frac{n_{\text{Ti}\bullet\bullet}(\text{Al})}{2n_{\oplus}^0}$$

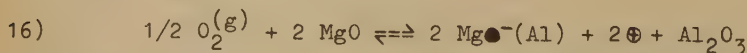
Zu einem analogen Ergebnis kommt Hauße beim Kupferoxyd (Lit.17). Durch Zusatz von höherwertigen Oxyden bei Temperaturen oberhalb 700°C verläßt man also das Gebiet der Eigenhalbleitung des Al_2O_3 und erhält Elektronenüberschuß-Leitung.

Beim Einbau niederwertiger Kationen, z.B. in Form von MgO in das Al_2O_3 -Gitter treten umgekehrte Verhältnisse auf. Hier werden die dreiwertigen Aluminiumionen auf normalen Gitterplätzen etwa durch zweiwertige Magnesiumionen ersetzt, so daß es zunächst zu einer Erhöhung der Zahl der Aluminiumionen auf Zwischengitterplätzen kommt. Nach dem Massenwirkungsgesetz

$$15) \quad n_{\text{Al}\ominus\bullet} = n_{\oplus} \times K(p_{\text{O}_2} = \text{const.})$$

muß daher aus dem eigenhalbleitenden Al_2O_3 ein Elektronendefektleiter werden.

Den Einbau des MgO zeigt folgende symbolische Umsetzungsgleichung:



Mit Hilfe der Elektroneutralitäts-Gleichung

$$17) \quad n_{\oplus} = n_{\ominus} + n_{\text{Mg}\bullet\bullet}(\text{Al})$$

und unter Verwendung von Gleichung 6 erhält man für die Leitfähigkeitsänderung bei Dotierung mit Magnesium:

$$18) \quad \frac{\sigma}{\sigma^0} = \sqrt{\frac{n_{\text{Mg}^{\bullet-}(\text{Al})}^2}{2n_{\oplus}^0} + 1} + \frac{B_{\oplus} - B_{\ominus}}{B_{\oplus} + B_{\ominus}} \cdot \frac{n_{\text{Mg}^{\bullet-}(\text{Al})}}{2n_{\oplus}^0}$$

Beim eigenhalbleitenden Aluminiumoxyd bleibt selbst bei relativ hohen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit sehr gering. Daher muß die Elektronen-Eigenfehlordnung ebenfalls sehr gering sein, und man darf schon bei verhältnismäßig geringen Dotierungszusätzen die Anzahl der zudotierten Moleküle als sehr groß im Vergleich zu den ursprünglich vorhandenen Leitungselektronen bzw. Defektelektronen annehmen.

Die Gleichungen 14 und 18 vereinfachen sich daher folgendermaßen:

$$19) \text{ Bei n-Dotierung: } \frac{\sigma}{\sigma^0} \approx \frac{n_{\text{Me}^{\bullet-}(\text{Al})}}{2n_{\oplus}^0} \cdot \frac{2B_{\ominus}}{B_{\oplus} + B_{\ominus}}$$

$$20) \text{ Bei p-Dotierung: } \frac{\sigma}{\sigma^0} \approx \frac{n_{\text{Me}^{\bullet-}(\text{Al})}}{2n_{\oplus}^0} \cdot \frac{2B_{\oplus}}{B_{\oplus} + B_{\ominus}}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß beim halbleitenden Aluminiumoxyd sowohl n-Dotierung als auch p-Dotierung eine Leitfähigkeitszunahme bringen konnten. Aus dem Typ der Elektronen-Eigenfehlordnung wurde ein n-Leiter bzw. p-Leiter.

Diese Erscheinung steht im Einklang mit Ergebnissen von Beer (Lit.22): Bei Leitfähigkeitsmessungen an dotiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte er eine, allerdings recht geringe Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck feststellen. Tabletten aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die mit TiO_2 dotiert waren und eine Raumerfüllung von 75% aufwiesen, zeigten n-Charakter und Tabletten mit Cu-Dotierung zeigten p-Charakter.

Versuche, an dotiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ebenfalls die Druckabhängigkeit zu ermitteln, brachten keine verwendbaren Ergebnisse im Sinne der Fehlordnungstheorie. Bei der niedrigen "Sintertemperatur"

von 820°C, die notwendig war, um in der γ -Phase zu bleiben, konnte das γ -Al₂O₃ nicht zusammensintern. Daher wiesen die verwendeten Tabletten nur eine Raumerfüllung von 36% auf, und es zeigten sich dieselben Erscheinungen wie beim undotierten Oxyd. Es konnte also nur die Chemisorption an der Oberfläche beobachtet werden, die in jedem Falle einen p-Typ vortäuschte.

5.3. Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich durch ihre Aktivierungsenergie ΔE ausdrücken. Dafür gilt folgende Gleichung

$$21) \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

Hierin bedeutet σ = elektr. Leitfähigkeit, σ_0 = temperaturunabhängiger Faktor, k = Boltzmannkonstante und T = Temperatur in Grad Kelvin.

Durch Umformung erhält man Gleichung 22:

$$22) \quad \log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{1}{2,3 kT} \cdot \Delta E$$

Trägt man auf einem Diagramm den Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur auf, so kann man als Parameter den Dotierungszusatz in Atom% verwenden. Die Neigung der entstehenden Geraden ist ein Maß für die Aktivierungsenergie, die man auf diese Weise graphisch ermitteln kann.

Leitfähigkeitskurven dieser Art sind auf einigen der Kurvenblätter zwischen Seite 34 und 45 dargestellt und wurden auch für alle übrigen Dotierungsreihen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gezeichnet.

In Tabelle 3, Seite 63 sind die ermittelten Werte der Aktivierungsenergie von dotiertem γ -Aluminiumoxyd im Störrast summarisch aufgetragen. Für diese Aufstellung wurde nur die Aktivierungsenergie bei einem Dotierungszusatz von 1 Atom% verwendet, um die Übersichtlichkeit zu erhalten.

Li = 1,5 (+)	Zn = 1,3	Sn = 1,2 (-)	Ta = 1,3
Cu = 1,5 (+)	Ni = 1,3	Pb = 1,1 (-)	Mo = 1,15 (-)
Be = 1,4 (+)	B = 1,3	Ti = 1,3	W = 1,2 (-)
Mg = 1,45(+)	In = 1,3	Zr = 1,3	
Ca = 1,6 (+)	Si = 1,3	V = 1,2 (-)	
Ba = 1,3	Ge = 1,2 (-)	Nb = 1,2 (-)	

Tabelle 3. Aktivierungsenergie ΔE (in eV) von dotiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Störrast bei 550°C.

Die Aktivierungsenergie von undotiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde bei Kontrollmessungen laufend überprüft und betrug stets 1,3 eV. In Tabelle 3 findet man eine Zunahme der Aktivierungsenergie im Vergleich zu reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wenn mit niederwertigen Kationen dotiert wurde und eine Abnahme bei Dotierung mit höherwertigen Kationen. Umgekehrte Effekte traten in keinem Fall auf, jedoch blieb die Aktivierungsenergie von dotiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Störrast zuweilen gleich, auch wenn keine Dreiwertigkeit vorlag.

Bei 850°C betrug die Aktivierungsenergie von undotiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,0 eV. Denselben Wert ergaben in fast allen Fällen auch die dotierten Aluminiumoxydproben. Man konnte also einen flacheren und einen steileren Ast der Aktivierungsenergie feststellen, ein Kurvenverlauf, der für Eigenhalbleiter charakteristisch ist. Der Knickpunkt der Aktivierungskurve lag bei allen Messungen etwa bei 700°C, unabhängig von der Dotierung.

In grober Näherung kann man die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen als gleich ansehen. Betrachtet man jedoch die Abweichungen, so ergibt sich in diesem Temperaturbereich das Bild eines schwachen Elektronenleiters.

Änderungen der Aktivierungsenergie mit derselben Tendenz wurden auch bei unseren früheren Untersuchungen an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ festgestellt, und man hatte deshalb auf einen n-Leiter geschlossen (Lit.18). Dort war auch immer ein Leitfähigkeitsanstieg bei Dotierung auftreten, wenn man die Prüfkörper bei 1400°C gesintert hatte, jedoch wurde damals der Anstieg der Leitfähigkeit auf unterschiedliche Raumerfüllung der Meßtabletten geschoben.

Da bei den Tabletten, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, die Raumerfüllung immer gleich war, schied diese Möglichkeit aus.

Mit Hilfe der Aktivierungsenergie ergibt sich für den Mechanismus der Leitfähigkeit von γ - Al_2O_3 (und vermutlich auch für die anderen Modifikationen wie α - Al_2O_3) folgendes Bild:

Bei Temperaturen oberhalb 700°C ist Al_2O_3 eigenhalbleitend, bewiesen durch den Leitfähigkeitsanstieg bei Dotierung mit höherwertigen und niederwertigen Oxyden. Die gleichbleibende, hohe Aktivierungsenergie spricht ebenfalls für Eigenhalbleitung.

Bei Temperaturen unterhalb 700°C geht die Eigenhalbleitung langsam in n-Leitung über, und zwar umso deutlicher, je tiefer die Temperatur liegt. Die Eigenfehlordnung von reinem Al_2O_3 ist auch bei hohen Temperaturen nur gering, und es liegt eine Gleichheit der Konzentration von Leitungs- und Defektelektronen vor. Unterhalb 700°C nimmt die sowieso schon geringe Zahl der Eigenstörstellen weiter ab, doch sinkt die Konzentration der Defektelektronen schneller als die der Leitungselektronen.

Wir müssen also in diesem Temperaturbereich mit einer sehr geringen Konzentration der Leitungselektronen rechnen, aber mit einer noch geringeren Konzentration der Defektelektronen. Selbst bei kleinen Dotierungszusätzen übertrifft die Konzentration der zugefügten Leitungs- bzw. Defektelektronen bei weitem die Konzentration der Leitungselektronen, die "von Haus aus" vorhanden waren. Daher kann sich eine "Vergiftung" der Leitungselektronen durch relativ hohen Zusatz von niederwertigen Kationen nicht in der Leitfähigkeit auswirken. Folglich mußte es auch unterhalb 700°C bei Dotierung in jedem Fall zu einem Anstieg der Leitfähigkeit kommen, denn Al_2O_3 lag dann als Elektronen- bzw. Defektelektronenleiter vor.

Anders ist es mit der Aktivierungsenergie. Während sie bei dotiertem Aluminiumoxyd oberhalb 700°C gleichblieb, konnten sich unterhalb dieser Temperatur bei p-Dotierung die vorher vorhandenen Leitungselektronen mit den zugesetzten freien Defektelektronen kompensieren. Es trat zwar eine Überkompensation durch diese Defektelektronen ein, doch konnte sich die geringe Konzentration der vorher vorhandenen Leitungselektronen auch durch

eine, wenn auch schwache Zunahme der Aktivierungsenergie bemerkbar machen.

Übersichtlichere Verhältnisse lagen bei n-Dotierung vor. Diese zugefügten Störatome brachten eine Konzentrationszunahme der Leitungselektronen und ließen die sehr geringe Konzentration der Defektelektronen auf einen noch kleineren Wert absinken. Dies äußerte sich in einer geringen Abnahme der Aktivierungsenergie.

Die Überlegungen an Hand der gemessenen Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit tragen also dazu bei, die Vorstellungen über den Leitungsmechanismus des γ - Al_2O_3 abzurunden. Die durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen ergaben das Bild eines Eigenhalbleiters. Die Aktivierungsenergie bekräftigte diese Annahme, zeigte aber auch, daß Al_2O_3 unterhalb 700°C langsam in einen Elektronenleiter übergeht.

Es wäre wünschenswert, bei tiefen Temperaturen auch durch Leitfähigkeitsmessungen an reinstem Al_2O_3 die Elektronenleitung nachzuweisen. Hierfür müßte allerdings ein Aluminiumoxyd vorliegen, das in seiner Reinheit dem elektronisch verwendeten Germanium gleichkommt. Solange ein solches Material nicht existiert, wird es kaum gelingen, durch Spurendotierung mit Elektronenakzeptoren die Leitfähigkeit von Aluminiumoxyd zu verringern. Ob Versuche mit "Rückdotierungen" genau bekannter Verunreinigungen eine Bestätigung der vermuteten Elektronen-Überschußleitung unterhalb 700°C bringen werden, ist fraglich.

6. Ausblick auf die Katalyse.

Oxydische Halbleiter verdienen besonderes Interesse als Katalysatoren für die heterogene Katalyse. Für einen wirksamen Katalysator ist es von Bedeutung, daß die zu verwendenden Oxyde möglichst zerklüftete Oberflächen aufweisen, wie Schwab (Lit.26) zeigen konnte. Weiterhin spielen Gitterstörungen des Katalysators für seine Wirksamkeit eine Rolle sowie die chemischen Wechselbeziehungen zwischen ihm und dem Substrat.

Seit vielen Jahren sind erfolgreiche Versuche unternommen worden, die Fehlordnung der Katalysatoren mit ihrer spezifischen Wirksamkeit in Verbindung zu bringen. Außerdem wies z.B. Schwab darauf hin (Lit.27), daß zwischen der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie q /Mol der Katalyse Beziehungen bestehen.

Im Rahmen katalytischer Untersuchungen stellte Koberstein fest (Lit.28), daß γ - Al_2O_3 relativ hohe Werte für die Lewis-(=non-protonic-)Acidität ergibt. Brönstedt-(=protonic-)Acidität konnte nicht nachgewiesen werden. Weitgehend dehydratisierte Aluminiumoxyde zeigten dagegen eine ausgeprägte Affinität gegenüber Molekülen mit Donator-Eigenschaften, bzw. freien Elektronenpaaren.

Koberstein stellte weiter fest, daß Imprägnierung von γ - Al_2O_3 mit steigenden Mengen von NaOH eine Verminderung der Aktivität des Aluminiumoxyds bei Desalkylierung von Cumol mit sich brachte. Bei einem Gehalt von mehr als 0,5% Na_2O sank die Aktivität sogar auf null.

Ähnliche Versuche wurden von Sieb (Lit.29) durchgeführt. Er verwandte dasselbe γ - Al_2O_3 wie es in der vorliegenden Arbeit benützt wurde zur Cumol-Desalkylierung. Dieses Oxyd, das nach der BET-Methode eine Oberfläche von 57 m^2 aufwies, ergab bei der Desalkylierung eine Aktivierungsenergie von $q = 53 \text{ Kcal je Mol}$. War das Aluminiumoxyd mit 6 Atom% Li_2O p-dotiert, so konnte Sieb die größere Aktivierungsenergie von $q = 62 \text{ Kcal je Mol}$ feststellen und bei n-Dotierung mit 4 Atom% WO_3 ergab sich die wesentlich kleinere Aktivierungsenergie von $q = 22 \text{ Kcal je Mol}$. Danach sieht es so aus, als ob die Desalkylierung des Cumols eine Akzeptor-Reaktion sei, die durch Aluminiumoxyd katalysiert wird.

Dieser Dotierungseinfluß ist ein weiterer Beweis für die Feststellung von Schwab (Lit.30), daß sich durch Dotierung die Aktivität des Aluminiumoxyds wie erwartet ändert.

Andere neue Versuche wurden von Kral ausgeführt (Lit.31). Er verwandte ebenfalls γ - Al_2O_3 aus Bayerit mit verschiedenen Dotierungszusätzen zur Methanol-Dehydratisierung. Zum Vergleich benutzte er ein Na-Alumosilikat "13X" ("A") und einen

Esso-Krackkatalysator ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) ("B"). In folgender Abbildung 24 ist die Aktivierungsenergie q der Methanolzersetzung gegen die von uns gemessene Aktivierungsenergie ΔE der Leitfähigkeit aufgetragen:

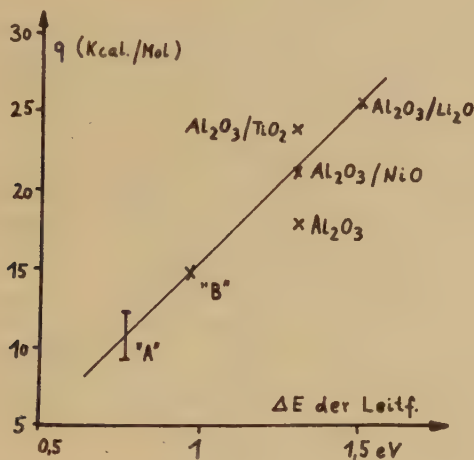


Abb. 24

Die Reaktion wurde in der nullten Ordnung gemessen. Wenn auch die Kurve keine absolut eindeutige Aussage über den Zusammenhang zwischen den beiden Aktivierungsenergien zulässt, so sieht man doch, daß die Substanz "A" mit dem niedrigsten ΔE auch das niedrigste q hatte. Die höchste Aktivierungsenergie q brachte die p-Dotierung mit Li_2O , jenem Zusatz also, der auch das höchste ΔE der Leitfähigkeit gezeigt hatte. Hiernach sieht es so aus, als ob auch die Methanol-Dehydratisierung eine Akzeptor-Reaktion sei. Auffällig ist, daß innerhalb der Aluminiumoxyde das undotierte Material die geringste Aktivierungsenergie q ergab.

Die kurze Abschweifung in das Gebiet der Katalyse sollte zeigen, daß sich mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit neue Anhaltspunkte für die Katalyse ergeben können.

Aluminiumoxyd wird in der Praxis häufig nicht als reine Substanz verwendet, sondern als Katalysator-Träger oder auch als Mischkatalysator. Im einen Fall kann Al_2O_3 dazu dienen, durch

"strukturelle Verstärkung" ein Zusammensintern der anderen Katalysatoren zu verhindern. Im anderen Fall wird die Aktivierungsenergie dadurch weiter verringert, daß sich an den Phasengrenzen der verschiedenen Katalysatoren katalytisch wirksame Feldverzerrungen ergeben können.

Für weitere Untersuchungen wird es interessant sein, wie sich die Dotierung von Al_2O_3 als Katalysator-Träger auf die Aktivität des Katalysators auswirken wird. Es ist zu vermuten, daß man durch differenzierte Dotierung dieses Aktivators die chemische Wirksamkeit des auf ihm befindlichen Katalysators in weiten Grenzen beeinflussen kann. Möge diese Arbeit dazu beitragen, solche Untersuchungen etwas zu erleichtern.

7. Zusammenfassung.

=====

Es werden experimentelle Anordnungen beschrieben, die es gestatten, die elektrische Leitfähigkeit von Prüfkörpern aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu messen. Weiterhin wird über eine Apparatur berichtet, mit der es möglich ist, auch die Sauerstoffdruck-Abhängigkeit der Prüfkörper bei den genannten Temperaturen zu bestimmen. Die Messungen mit den daraufhin aufgebauten Apparaturen ergeben folgende Resultate:

Dotierungssubstanzen verändern die elektrische Leitfähigkeit von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, auch wenn die Sintertemperatur der Prüfkörper nur 400°C beträgt. Sintert man die zu messenden Al_2O_3 -Tabletten bei 820°C , so zeigt sich bei Dotierung ein Leitfähigkeitsanstieg, gleichgültig, ob mit Oxyden von niedrigerer oder höherer Wertigkeit dotiert wird. Eine Ausnahme machen nur die Oxyde von Zn, Si und Zr, bei denen sich die Leitfähigkeit nicht ändert.

Die Wertigkeit der Dotierungssubstanz beeinflusst die Aktivierungsenergie nicht, wenn die Meßtemperatur über 700°C liegt. Unter 700°C bewirkt der Zusatz ein- und zweiwertiger Oxyde zum Al_2O_3 meist Zunahme, ein Zusatz vier- bis sechswertiger Oxyde im allgemeinen Abnahme der Aktivierungsenergie. Umgekehrte Verhältnisse treten nie auf.

Nach der Leitfähigkeitsänderung ergibt sich für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ das Bild eines Elektronen-Eigenhalbleiters. Berücksichtigt man auch die Aktivierungsenergie, so zeigt sich, daß die schwache Eigenleitung, die man bei hohen Temperaturen findet, unterhalb von 700°C allmählich in äußerst geringe n-Leitung übergeht. Die Fehlordnung des Oxyds ist bei niedrigeren Temperaturen so gering, daß schon sehr kleine Dotierungszusätze von Elektronen-Akzeptoren die freien Leitungselektronen "vergiften". Dadurch ist es möglich, daß die in jedem Falle beobachtete Leitfähigkeitszunahme bei Dotierung einen Eigenhalbleiter in diesem Temperaturbereich vortäuschen konnte, obwohl

Al_2O_3 nur bei hohen Temperaturen eigenhalbleitend ist.

Unterschiedliche Sauerstoff-Partialdrucke geben infolge der geringen Raumerfüllung der Prüfkörper keine Ergebnisse über den Leitungscharakter. Es kann daher bei diesen Versuchen nur die Chemisorption der großen inneren Tablettenoberfläche beobachtet werden.

Literaturverzeichnis.

- 1.) Hedvall J.A. Ber.45,2095(1912)
Z.anorg.allg.Chem.86,201,296(1914)
92,301,381(1915); 93,313(1915)
- 2.) Hedvall J.A. Chem.Rev.15,139(1934)
- 3.) Jander W. Z.anorg.allg.Chem.47,235(1934)
- 4.) Tammann G. Z.anorg.allg.Chem.39,869(1926)
- 5.) Tammann G. Z.anorg.allg.Chem.111,78(1920)
160,101(1927)
- 6.) Frenkel J. Z.Physik 35,652(1926)
- 7.) Wagner C.u.Schottky W. Z.Physik (B) 11,163(1930)
- 8.) Wagner C. Z.physik.Chem.Bodenstein-Festband
177, (1931) (B) 22,181(1933)
- 9.) Fricke R.u.Dürr W. Z.Elektrochem.angew.physik.Chem.
45,254(1939)
- 10.) Hüttig G.u.Theimer H. Z.anorg.allg.Chem.246,51(1941)
- 11.) Tammann G. Z.anorg.allg.Chem.143,40(1925)
149,21(1925)
- 12.) Tammann G. Lehrbuch der Metallkunde,
Berlin 1929
- 13.) Wagner C. J.chem.Phys.18,62(1950)
- 14.) Hauffe K.u.Vierk A.L. Ann.Physik(6) 8,201(1950)
Z.phys.Chem.196,160(1951)
- 15.) Hartmann W. Z.Physik 102,709(1936)
- 16.) Verwey E.J.W. Z.Kristallogr.(A) 91,317(1935)
- 17.) Hauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen
S.143,165 ff Springer Verlag, Ber-
lin-Göttingen-München 1955
- 18.) Foitzick J. Diplomarbeit, Univ. München, 1960
- 19.) Megaw H.D. Z.Kristallogr.87,185(1934)

- 20.) Fricke und Hüttig Hydroxyde u. Oxyhydrate,
Leipzig 1937, S.57 ff
- 21.) Hedvall J.A. Z.anorg.allg.Chem.234,235(1937)
- 22.) Beer A. Dissertationsarbeit,
Universität München, 1961
- 23.) Schmid H. Diplomarbeit, Univ. München, 1959
- 24.) Hauffe K.u.H.Grunewald Z.physik.Chem.,Schottky-Festband
198,248(1951)
- 25.) Spenke E. Elektronische Halbleiter, S.20 u. 30,
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-
Heidelberg 1956
- 26.) Schwab G.-M. Z.Elektrochem.angew.phys.Chem.
44,517(1938),56,297(1952)
- 27.) Schwab G.-M. Advances in Catalysis,Acad.Press N.4.
2,25(1950)
- 28.) Koberstein E. Z.Elektrochem.,64,906 ff (1960)
- 29.) Sieb R. Inst.f.Phys.Chem.d.Univ.München,
persönl. Mitteilung
- 30.) Schwab G.-M. et al. Naturwissensch.44,582(1957)
- 31.) Kral H. Inst.f.Phys.Chem.d.Univ.München,
persönl. Mitteilung

Lebenslauf.

Am 13. Mai 1929 wurde ich als Sohn des Kunsthistorikers und Redakteurs Walter Foitzick und seiner Frau Käte Foitzick in München geboren. Nach dem Besuch der Volksschule trat ich in das Ludwigsgymnasium in München ein und unterzog mich dort im Juni 1949 der Reifeprüfung.

Im Winter 1949/50 begann ich in Eichstätt das Studium der Naturwissenschaften und wechselte 1950 an die Hochschule Regensburg über. Dort blieb ich bis zum Frühjahr 1953. Da bei der Rückkehr in meine Heimatstadt die Chemischen Laboratorien der Universität noch weitgehend zerstört waren und ich auf absehbare Zeit keinen Laborplatz erhalten konnte, trat ich als Chemiker in die Firma Isar-Chemie ein. Nebenbei besuchte ich Vorlesungen der Betriebswirtschaft.

Als ich im Herbst 1955 endlich einen Laborplatz in den Chemischen Instituten erhielt, nahm ich das Chemiestudium wieder auf. Im Frühjahr 1959 begann ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität München die Diplomarbeit und bestand im Mai 1960 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Im Anschluß daran arbeitete ich im gleichen Institut am experimentellen Teil der Dissertation und beendete ihn im Frühjahr 1961.

